

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра неорганической химии

В.Н. Сerezкин, Д.В. Пушкин

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА АТОМОВ

Учебное пособие

*Допущено советом по химии УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по специальности 011000 – Химия и направлению 510500 – Химия*

Издательство «Универс-групп»
2005

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

ББК 24.1
УДК 548.3
С 32

Сережкин В.Н., Пушкин Д.В.

С 32 Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов:
Учебное пособие. Изд. 2-е. – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005.
– 64 с.
ISBN 5-467-00060-8

Учебное пособие предназначено для студентов дневного и вечернего отделений химического факультета СамГУ, изучающих курс «Кристаллохимия» в рамках учебного плана подготовки химиков-специалистов, для самостоятельной подготовки к семинарским занятиям. В пособии рассматриваются современные методы определения координационного числа атомов в структуре кристаллических веществ и обсуждаются основные типы кристаллохимических радиусов атомов. Дано представление о стереоатомной модели строения кристаллических веществ и важнейших параметрах полиэдров Вороного-Дирихле, представляющих собой геометрический образ атомов в структуре кристалла.

ББК 24.1
УДК 548.3

Отв. редактор проф. Л.Б.Сережкина
Рецензент проф. А.С. Трунин

ISBN 5-467-00060-8

© Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., 2005

Введение

Общепризнанно, что все окружающие нас вещества состоят из атомов тех или иных элементов. Вопросы о том, что же представляют собой эти самые мельчайшие частицы, каковы их размеры, каким образом и почему они соединяются друг с другом, интересовали людей с тех пор, как они стали задумываться об устройстве окружающего их мира. Даже поверхностное знакомство с историей естествознания показывает, что ответ на эти взаимосвязанные фундаментальные вопросы определялся общим уровнем знаний в ту или иную эпоху.

Начало XX столетия ознаменовалось принципиальным изменением взгляда на строение атома. Было экспериментально установлено, что вопреки своему названию атомы (от греческого *atomos* – неделимый) сами состоят из еще более мелких элементарных частиц – электронов, протонов и нейтронов. В 1911 г. английский физик Э. Резерфорд предложил планетарную модель атома с положительно заряженным ядром – «Солнцем», в котором сосредоточена почти вся масса атома, и вращающимися вокруг него отрицательно заряженными электронами – «планетами», компенсирующими заряд ядра. Атомы разных элементов отличались массой и зарядом ядра, а также общим числом электронов, которое совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе Д.И. Менделеева. На основе модели Э. Резерфорда датский физик Н. Бор в 1913 г. создал первую количественную электронно-ядерную модель строения атома водорода, рассматривающую электрон как частицу, которая в любой момент времени удалена от ядра атома на определенное расстояние r , равное радиусу круговой стационарной орбиты. Предложенная модель позволяла определить численные значения радиусов таких орбит. Так, для атомов водорода рассчитанный радиус первой стационарной орбиты оказался равен 0.529 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Орбиты электронов, отвечающие возбужденным состояниям атома, имели радиусы в n^2 ($n=2, 3, 4, \dots$) раз больше радиуса первой стационарной орбиты (для нее $n=1$), отвечавшей основному состоянию атомов водорода. Существенно, что согласно модели Н. Бора занятую электронами орбиту с радиусом r можно было рассматривать в качестве параметра, характеризующего размер атома.

Тот же 1913 г., в котором Н. Бор создал получившую всемирную известность модель атома водорода, вошел в историю науки благодаря еще целому ряду очень важных научных достижений. Одним из них явилось создание метода рентгеноструктурного анализа, позволяющего на основе анализа дифракционной картины, возникающей при прохождении рентгеновских лучей через кристаллические вещества, устанавливать их структуру. По существу, первые определения строения кристаллов, которые про-

вели создатели рентгеноструктурного анализа английские физики У.Л. Брэгг и У.Г. Брэгг (в 1913 г. они изучили NaCl, KCl, KBr, KI, алмаз и ZnS в виде минерала сфалерита), ознаменовали начало качественно нового – структурного – этапа развития химии.

Как известно [1-3], при исследовании структуры кристалла экспериментально определяют: 1) параметры элементарной ячейки кристалла (a , b , c , α , β , γ); 2) пространственную группу симметрии, указывающую правила, в соответствии с которыми на основании координат базисных атомов (каждый из них соответствует одному кристаллографическому сорту атомов) однозначно устанавливается положение всех симметрично эквивалентных атомов того же сорта и 3) координаты точек, отвечающих равновесным положениям ядер базисных атомов, содержащихся в элементарной ячейке кристалла. При этом результаты рентгеноструктурного анализа позволяют не только выяснить способ взаимного пространственного размещения атомов в кристаллах, но и дают возможность с высокой точностью установить значения расстояний между ядрами атомов (в современной научной и учебной литературе эти расстояния обычно называют межатомными, а не межъядерными).

Чтобы полученная трехмерная совокупность точек, характеризующая взаимное пространственное размещение ядер атомов относительно друг друга в элементарной ячейке кристалла, приобрела наглядность, для каждого кристаллографического сорта атомов определяют значение координационного числа (**КЧ**) и указывают форму координационного полиэдра. Эти два взаимосвязанных параметра являются наиболее широко используемыми в химии и кристаллохимии локальными характеристиками атомов в структуре кристаллов. Так, значение КЧ (обычно находится в диапазоне от 0 до 16) указывает количество химических связей А-Х, образованных атомом А с ближайшими соседними атомами Х, а координационный полиэдр характеризует взаимную пространственную ориентацию этих связей. В соответствии со сложившейся практикой точки, отвечающие ядрам химически связанных атомов А и Х, попарно соединяют отрезками («валентными штрихами»), символизирующими химические связи между соответствующими парами атомов. Очевидно, что тип возникающего при этом графа (вершины и ребра которого отвечают соответственно атомам и химическим связям между ними) будет полностью определяться тем, какие именно совокупности атомов попарно соединены валентными штрихами. Поэтому и наглядное представление (или словесное описание) структуры любого вещества будет зависеть от того, какие именно атомы в его составе считать химически связанными между собой.

Таким образом, задача определения КЧ некоторого атома в структуре кристалла неразрывно связана с наиболее фундаментальной и одной из старейших концепций теоретической химии – концепцией химической свя-

зи. За последнее столетие, в течение которого предметно обсуждается проблема выявления химически связанных атомов, для определения координационных чисел атомов в структуре кристаллов было предложено несколько способов. Во всех случаях введение критериев, позволяющих устанавливать КЧ атомов, связано с конкретной геометрической моделью строения кристаллического вещества, использующей тот или иной способ аппроксимации отдельных атомов и химических связей между ними.

Создание электронно-ядерной модели строения атомов позволило с новых позиций взглянуть на уже сложившиеся в химии представления о валентности атомов и ассоциировать возникновение химических связей с перераспределением или обобществлением электронов, находящихся на наружных (валентных) оболочках атомов. Так, уже к 1916 г. американский физико-химик Г. Льюис и немецкий физик В. Коссель показали, что для многих соединений образование химических связей между атомами можно объяснить стремлением взаимодействующих атомов к созданию стабильной электронной оболочки, которая аналогична оболочке атома ближайшего инертного газа. Если взаимодействие атомов сопровождается перераспределением электронов (например, в KCl атом К теряет, а атом Cl приобретает один электрон, при этом ионы K^+ и Cl^- приобретают электронную конфигурацию, аналогичную атомам аргона), то между ними возникает ионная связь. В тех случаях, когда взаимодействие атомов сопровождается обобществлением электронов (например, при образовании молекулы Cl_2 каждый атом хлора предоставляет соседнему атому один неспаренный электрон), то между ними возникает ковалентная связь. Если обобществляются электроны атомов металлов, то возникающая связь называется металлической. В тех случаях, когда соседние атомы уже имеют стабильную электронную оболочку (например, атомы инертных газов или анионы Cl^- с аргоноподобной электронной конфигурацией), то между ними невозможно возникновение сильной химической связи (ионной, ковалентной или металлической) и взаимное притяжение таких атомов или ионов рассматривают как результат слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Уже к 1920 г. с помощью рентгеноструктурного анализа было изучено строение кристаллов нескольких десятков неорганических соединений и простых веществ. Как следует из сказанного выше, к систематическому анализу полученных результатов о структуре кристаллических веществ в то время можно было приступить, опираясь а) на экспериментальные данные о межатомных расстояниях и взаимном пространственном размещении атомов в изученных кристаллах; б) на предложенную Н. Бором модель атома и в) на представления о существовании между атомами как сильных (ионных, ковалентных или металлических) химических связей, так и слабых (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий. Имевшиеся результа-

ты свидетельствовали, что для некоторой пары атомов А и В межатомное расстояние $r(A-B)$ выдерживается во многих структурах с точностью порядка $0.05-0.10 \text{ \AA}$. Примерное постоянство значений $r(A-B)$ давало основание считать, что присущее каждому атому распределение электронной плотности в кристалле практически сохраняется не только при возникновении слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, но и сравнительно мало изменяется даже при образовании сильной химической связи. В указанном приближении, которое возникло еще на начальном этапе развития кристаллохимии и до сих пор является господствующей точкой зрения (например, [2–6]), каждому атому в структуре кристалла можно приписать некоторый постоянный радиус, зависящий от типа связей этого атома с другими атомами, окружающими его в структуре кристалла. Основное требование, которое налагается на совокупность радиусов атомов, состоит в их аддитивности. Иначе говоря, сумма кристаллохимических радиусов двух атомов А и В должна с достаточной точностью воспроизводить величину ожидаемого межатомного расстояния $r(A-B)$ в структуре некоторого кристалла. С учетом общепринятой в настоящее время классификации химических связей известны соответственно ковалентные, металлические, ионные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов. Отметим, что ковалентные и металлические радиусы, которые характеризуют соответственно атомы неметаллов и металлов, часто объединяют общим названием – атомные радиусы. Остановимся кратко на важнейших особенностях указанных систем радиусов.

1. Ковалентные радиусы атомов

В качестве ковалентного радиуса атома А принимают половину кратчайшего расстояния $r(A-A)$ между атомами неметаллов. Например, длина связей C-C в структуре алмаза и в большом числе кристаллов органических и металлоорганических соединений равна $1.54 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что ковалентный радиус атома углерода равен 0.77 \AA . Ковалентный радиус атома зависит от кратности его связей, закономерно уменьшаясь с их ростом. Так, расстояние между атомами углерода в структуре этилена $H_2C=CH_2$ равно 1.34 \AA , а в ацетилене $HC \equiv CH$ – 1.20 \AA , поэтому ковалентный радиус атома С в связях C=C и C≡C равен соответственно 0.67 и 0.60 \AA . Аналогичная зависимость зафиксирована и для атомов других неметаллов, способных образовывать кратные связи. Например, длина связей N-N, N=N и N≡N равна 1.45 , 1.24 и 1.10 \AA , поэтому радиус атома азота при одинарной, двойной и тройной связях составляет соответственно 0.73 , 0.62 и 0.55 \AA . В общем случае сокращение межатомных расстояний по сравнению с одинарной связью составляет для двойной связи 12-14%, а для трой-

ной – 20-22%. Значения ковалентных радиусов некоторых атомов указаны в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллохимические и орбитальные радиусы (Å) некоторых атомов

F	Cl	Br	I	Li	Na	K	Rb	Cs	Автор и год публикации
Ковалентные (неметаллы) или металлические (металлы) радиусы									
0.64	0.99	1.14	1.33	1.55	1.89	2.36	2.48	2.68	
0.72	0.994	$\frac{1.14}{2}$	1.334	1.225	1.572	2.025	2.16	2.35	Pauling L., 1949 *
Эффективные ионные радиусы									
0.67	1.05	1.19	1.40	1.50	1.77	2.07	2.25	2.37	Bragg W.L., 1920
1.20	1.65	1.80	2.05	-	1.10	1.45	1.65	1.60	Lande A., 1920
1.33	1.72	1.92	2.19	-	1.01	1.30	1.50	1.75	Wasestjrny J.A., 1923
0.62	1.08	1.24	1.50	1.50	1.73	2.06	2.22	2.36	Wyckoff W.G., 1924
1.33	1.81	1.96	2.20	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65	Golgschmidt W.M., 1926
1.33	1.80	1.95	2.16	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69	Pauling L., 1927
1.33	1.80	1.96	2.20	0.70	1.00	1.33	1.52	1.70	Wyckoff W.G., 1948
1.33	1.80	1.95	2.16	0.60	0.87	1.33	1.47	1.67	Ahrens L., 1952
1.33	1.81	1.96	2.20	0.68	0.98	1.33	1.49	1.65	Белов Н.В., Бокий Г.Б., 1956
Физические ионные радиусы									
1.19	1.67	1.82	2.06	0.90	1.16	1.52	1.66	1.81	Shannon R.D., 1976 **
Ван-дер-ваальсовы радиусы									
1.35	1.80	1.95	2.15	-	-	-	-	-	Pauling L., 1939
1.47	1.75	1.85	1.98	1.82	2.27	2.75	-	-	Bondi A., 1964
1.40	1.90	1.97	2.15	-	-	-	-	-	Зефиоров Ю.В. и др., 1986
Орбитальные и квазиорбитальные (атомно-ионные) радиусы									
0.396	0.725	$\frac{0.85}{1}$	1.044	1.586	1.713	2.162	$\frac{2.28}{7}$	2.518	Waber J.T., Cromer D.T., 1965
0.50	1.00	1.15	1.40	1.45	1.80	2.20	2.35	2.60	Slater J.C., 1964
0.43	1.00	1.15	1.35	1.55	1.86	2.25	2.40	2.60	Лебедев В.И., 1966

* Радиусы r_1 , отвечающие одинарным гомоядерным связям.

** Указанные значения соответствуют координационному числу 6.

Выяснилось также, что для некоторых гетероядерных ковалентных связей А-В, требование аддитивности радиусов не выполняется. Особенно значительные расхождения между наблюдаемыми и расчетными длинами

связей были обнаружены в тех случаях, когда электроотрицательность (χ) атомов А и В отличалась более чем на 0.5 по известной шкале Л. Полинга, то есть связи А-В имели частично ионный характер.

Для учета степени ионности связей А-В, обусловленной разной электроотрицательностью атомов, было предложено эмпирическое уравнение

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0.09 \cdot |\chi_A - \chi_B|. \quad (1)$$

Однако и уравнение (1) не позволило добиться выполнения правила аддитивности ковалентных радиусов для любых пар атомов, на основании чего был сделан вывод о том, что ионность связей А-В является не единственным фактором, влияющим на сумму радиусов.

2. Металлические радиусы атомов

В качестве металлического радиуса атома А принята половина кратчайшего расстояния $r(A-A)$ в структуре металла. Как известно [2-6], в кристаллах большинства металлов КЧ атомов равно 12 (структуры с гранецентрированной кубической или гексагональной плотнейшей упаковкой), наряду с которыми достаточно часто встречается и объемноцентрированная кубическая структура, для которой классическое значение КЧ атомов равно 8. В справочной литературе обычно приводятся металлические радиусы, соответствующие наиболее распространенному КЧ 12 (например, табл. 1). По имеющимся данным, уменьшение КЧ атомов металлов от 12 до 8, 6 или 4 сопровождается уменьшением радиусов атомов соответственно примерно на 2, 4 и 12% [2].

Поправки на координацию можно производить также с помощью эмпирической формулы

$$r_n = r_1 - 0.30 \lg n, \quad (2)$$

где r_1 – радиус атома в связях единичной кратности, а r_n – радиус того же атома в связях кратности n , то есть с участием n электронных пар. Уравнение (2) предложил Л. Полинг, считавший, что между металлическими и ковалентными связями нет существенного различия, а кратности химических связей являются, в общем случае, нецелочисленными величинами, которые могут быть как больше (для неметаллов), так и меньше 1 (для металлов). Значения полинговских металлических и ковалентных радиусов r_1 , отвечающих одинарным связям некоторых атомов, приведены в табл. 1.

3. Ионные радиусы атомов

Если при создании систем атомных (ковалентных или металлических) радиусов использовали гомоядерные контакты типа А-А, то при разработке системы ионных радиусов следовало с единых позиций охарактеризо-

вать уже гетероядерные межатомные контакты типа А-Х, где А – катион, а Х – анион. Вследствие разной природы атомов А и Х для создания системы ионных радиусов было необходимо выяснить, какая часть расстояния А-Х соответствует катиону, а какая – аниону. Для этого требовалось установить радиус хотя бы одного иона, чтобы на основе правила аддитивности можно было определить размеры и других ионов. Первую попытку разработки системы ионных радиусов предпринял один из создателей рентгеноструктурного анализа У.Л. Брэгг. Используя данные о структуре пирита FeS_2 , в качестве ионного радиуса атома серы он взял половину расстояния S-S в анионах S_2^{2-} . Располагая этим значением, по межатомным расстояниям в структуре соответственно ZnS и ZnO , У.Л. Брэгг последовательно рассчитал радиусы атомов Zn и O, а, используя найденный радиус атома кислорода и межатомные расстояния Ca-O и Ca-F в оксиде и фториде кальция, радиусы атомов Ca и F, и т.д.

Одновременно с системой радиусов У.Л. Брэгга в том же 1920 г. появилась альтернативная система ионных радиусов, при выводе которой ее автор А. Ланде при анализе межатомных расстояний в галогенидах щелочных металлов в качестве ионного радиуса аниона принял половину кратчайшего расстояния анион-анион. Как видно из табл. 1, даже эти две первые системы ионных радиусов существенно различались. Так, важной особенностью системы радиусов У.Л. Брэгга, является сравнительно небольшой размер анионов по сравнению с размерами катионов тех же периодов, тогда как по данным А. Ланде ситуация диаметрально противоположна. За работами У.Л. Брэгга и А. Ланде последовали исследования ряда других авторов (некоторые из них упомянуты в табл. 1), которые, опираясь на более обширные и более точные экспериментальные данные, предложили еще целый ряд систем ионных радиусов. Заметим, что оценку вклада катионов А и анионов Х в расстояния А-Х разные авторы проводили на основе нескольких независимых критериев. Так, в 1920-1940 годах в качестве таких критериев использовали, в частности, отношение рефракций ионов (В.М. Гольдшмидт и др.) или эффективных зарядов ядер, действующих на внешние электронные оболочки атомов (Л. Полинг). Через несколько десятилетий, благодаря успехам в развитии методики рентгеноструктурного исследования, появилась возможность использовать для той же цели данные о трехмерном распределении электронной плотности $\rho(x,y,z)$ в структуре кристаллов. Экспериментально полученные графики, характеризующие изменение $\rho(x,y,z)$ вдоль линии, соединяющей ядра соседних ионов (линии связи), свидетельствовали о наличии максимумов в точках, соответствующих ядрам атомов, и отчетливо выраженного минимума электронной плотности в области между ядрами. Расстояния от ядер атомов до минимума $\rho(x,y,z)$ на линии связи были названы радиусами разделения или физическими ионными радиусами [2]. Хотя численные значения радиусов

разделения для атомов некоторого элемента в структуре кристаллов разных соединений несколько отличались, тем не менее, благодаря ясному физическому смыслу и экспериментальной обоснованности, они были использованы для построения еще одной системы радиусов (предшествующие системы ионных радиусов получили название эффективных или классических). В настоящее время наиболее известной и широко используемой является система физических ионных радиусов Р.Д. Шэннона, которая в полном виде воспроизведена, в частности, в книге [2]. Особенностью этой системы является зависимость физического ионного радиуса некоторого атома не только от валентного состояния, но и от его координационного числа, а в случае атомов переходных металлов – даже от их спинового состояния.

Например, валентная оболочка ионов Fe^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^6$, в соответствии с которой шесть электронов должны размещаться на пяти $3d$ -орбиталях. При этом возможны два принципиально разных способа распределения электронов, которые схематически можно изобразить следующим образом.



Вариант, изображенный слева, при котором число неспаренных $3d$ -электронов максимально, отвечает высокоспиновому состоянию ионов Fe^{2+} , а второй вариант, при котором неспаренные электроны отсутствуют – низкоспиновому состоянию. Какое именно состояние реализуется в структуре конкретного кристалла – высоко- или низкоспиновое – можно установить при изучении магнитных свойств вещества. При низкоспиновом состоянии иона переходного металла его валентная электронная оболочка становится компактнее и поэтому ионный радиус должен быть меньше. Так, например, согласно системе физических радиусов Р.Д. Шэннона, для ионов Fe^{2+} с координационным числом 6 в низкоспиновом состоянии радиус равен 0.75 \AA , а в высокоспиновом – 0.92 \AA , а для ионов Fe^{3+} с электронной конфигурацией $3d^5$ при том же координационном числе ионный радиус в низко- и высокоспиновом состоянии равен уже соответственно 0.69 и 0.79 \AA . Заметим, что именно уменьшение размера иона Fe^{2+} при изменении его спинового состояния, позволяет ему «протискиваться» в центр квадрата из четырех атомов азота, лежащих в плоскости порфиринового цикла в активном центре молекулы гемоглобина, и участвовать в процессе связывания молекул кислорода.

4. Ван-дер-ваальсовы радиусы атомов

Этот тип радиусов позволяет охарактеризовать расстояния между соседними атомами, которые не образуют друг с другом валентных (то есть

сильных) химических связей, поскольку уже обладают заполненными электронными оболочками, возникшими за счет других связей. Без особых проблем ван-дер-ваальсовы радиусы определяются только для атомов инертных газов. Кристаллы инертных газов имеют кубическую симметрию и в их структуре атомы располагаются практически так же, как и в большинстве металлов, то есть каждый атом окружен 12 равноудаленными соседями. Поэтому в случае инертных газов в качестве ван-дер-ваальсова радиуса принята половина кратчайшего расстояния между соседними атомами. Определить ван-дер-ваальсовы радиусы других неметаллов оказалось значительно труднее, так как даже в структуре простых веществ расстояния между соседними валентно несвязанными атомами значительно различаются по величине.

Например, как видно из табл. 2 и рис. 1, в структуре кристаллического брома каждый атом Br окружен 14 соседними атомами, расстояния до которых изменяются от 2.27 до 4.48 Å. Наиболее короткое расстояние – 2.27 Å – отвечает ковалентной связи Br-Br в двухатомных молекулах Br₂. Поэтому половина этого расстояния – 1.14 Å – принята в качестве ковалентного радиуса атома брома. Все остальные расстояния от 3.31 до 4.48 Å соответствуют невалентным взаимодействиям Br...Br. Какие же из них следует использовать для определения ван-дер-ваальсова радиуса атома брома? Четкий и однозначный ответ на этот вопрос до сих пор отсутствует. Поэтому для оценки ван-дер-ваальсовых радиусов атомов использовались разные подходы. В частности, данные Л. Полинга (табл. 1) опираются на его заключение о примерном равенстве ван-дер-ваальсовых и ионных радиусов неметаллов. Более поздние системы ван-дер-ваальсовых радиусов (некоторые примеры указаны в табл.1), получены в результате усреднения некоторой совокупности так называемых «определяющих» или «опорных» межмолекулярных контактов, обеспечивающих «касание» соседних молекул в структуре кристаллов. Отметим, что хотя в справочной литературе обычно приходится сталкиваться с ван-дер-ваальсовыми радиусами неметаллов, однако такие радиусы известны и для некоторых атомов металлов.

Как следует из сказанного, четыре рассмотренных типа кристаллохимических радиусов опираются на одну и ту же классическую модель атома в виде жесткой (недеформируемой и непроницаемой) сферы фиксированного радиуса. Все эти системы радиусов можно назвать эмпирическими, так как для их создания потребовалось вначале экспериментально определить те или иные межатомные расстояния в структуре кристаллов. В настоящее время известен еще один тип атомных радиусов, получивший название *орбитальных*. Чем же эти радиусы, которые можно было бы с равным правом назвать и теоретическими, отличаются от эмпирических?

Таблица 2

Характеристика окружения атомов брома в структуре кристаллов Br₂

Межатомное расстояние Br-Br (Å) и число атомов Br (в скобках) на указанном расстоянии	Номера шаров, символизирующих на рис.1 атомы брома, окружающие центральный атом	Площадь общей грани полиэдров Вороного-Дирихле соседних атомов Br (в % от общей площади поверхности полиэдра Вороного-Дирихле)	Телесный угол (в % от 4π стерадиан), под которым «видна» общая грань полиэдров Вороного-Дирихле атомов Br из ядра центрального атома
2.27 (×1)	1	20.06	24.29
3.31 (×2)	2	13.91	13.80
3.79 (×1)	3	9.47	8.79
3.98 (×2)	4	4.89	4.63
4.02 (×4)	5	5.50	5.07
4.13 (×2)	6	5.05	4.57
4.48 (×2)	7	0.39	0.32

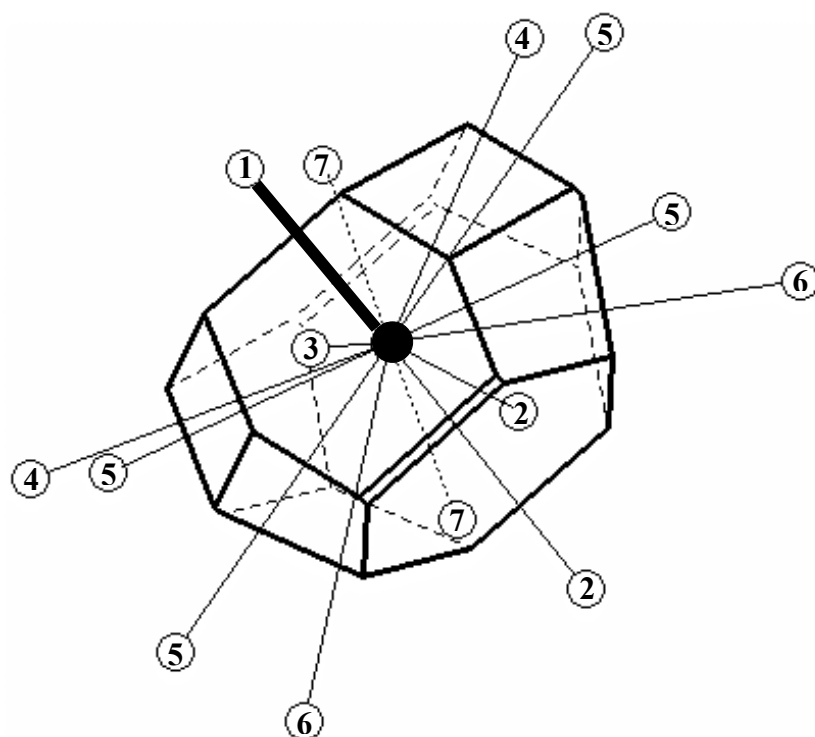


Рис. 1. Полиэдр Вороного-Дирихле атома брома в структуре кристаллического брома. 14 атомов брома, окружающих центральный (шар черного цвета), обозначены шарами, номера которых (см. табл. 2) определяются межатомным расстоянием Br-Br.

5. Орбитальные радиусы атомов

Основная особенность орбитальных радиусов атомов заключается в том, что они опираются на современную квантово-механическую модель атома, которая была создана примерно к 1930 г. на основе классической модели Н. Бора. Если в классической модели атома электрон рассматривался как частица, движущаяся с фиксированной скоростью по круговой орбите определенного радиуса, то в квантово-механической модели движение любого электрона описывается волновой функцией ψ , квадрат которой характеризует вероятность нахождения электрона в некоторой области пространства относительно ядра атома. Электронам в атоме отвечают строго определенные волновые функции ψ , которые, чтобы подчеркнуть их определенную аналогию с боровскими орбитами, были названы атомными орбиталями. Характеристики каждой атомной орбитали определяются тремя целыми квантовыми числами: главным – n , орбитальным – l и магнитным – m . Орбитали с $l = 0, 1, 2$ или 3 , называются соответственно s-, p-, d- и f-орбиталями, при этом перед любой из указанных букв указывается численное значение n , отвечающее орбитали (например, для 3p-орбиталей $n=3, l=1$). При некотором главном квантовом числе $n=1, 2, 3, \dots$ возможны n^2 разных орбиталей, удовлетворяющих требованиям

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1); \quad (3)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (4)$$

Например, при $n=4$, в соответствии с (3) и (4), существуют лишь одна 4s- ($n=4, l=0, m=0$), три 4p- ($n=4, l=1, m=0$ или ± 1), пять 4d- ($n=4, l=2, m=0, \pm 1$ или ± 2) и семь 4f-орбиталей ($n=4, l=3, m=0, \pm 1, \pm 2$ или ± 3). Идентичный набор из трех квантовых чисел n, l и m могут иметь только два электрона, различающиеся четвертым (спиновым) квантовым числом m_s , для которого разрешены лишь два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Таким образом, у некоторого многоэлектронного атома может существовать максимум два 4s-, шесть 4p-, десять 4d- и четырнадцать 4f-электронов.

Всем атомным орбиталям отвечают определенные функции радиального распределения электронов в атоме – $P_{nl}(r)$. Эти функции позволяют рассчитать общий заряд всех электронов, содержащихся в шаровом слое радиуса r и толщиной dr на орбиталях с квантовыми числами n и l . Назовем совокупность орбиталей, имеющих одинаковый набор двух квантовых чисел – n и l , подболочкой. Тогда функция $P_{nl}(r)$ показывает, каким образом электронная плотность подболочки изменяется при удалении от ядра атома на некоторое расстояние r или, иначе говоря, какова вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра. Функции $P_{nl}(r)$ имеют четкие максимумы и минимумы, причем число минимумов равно $n - l - 1$. Поэто-

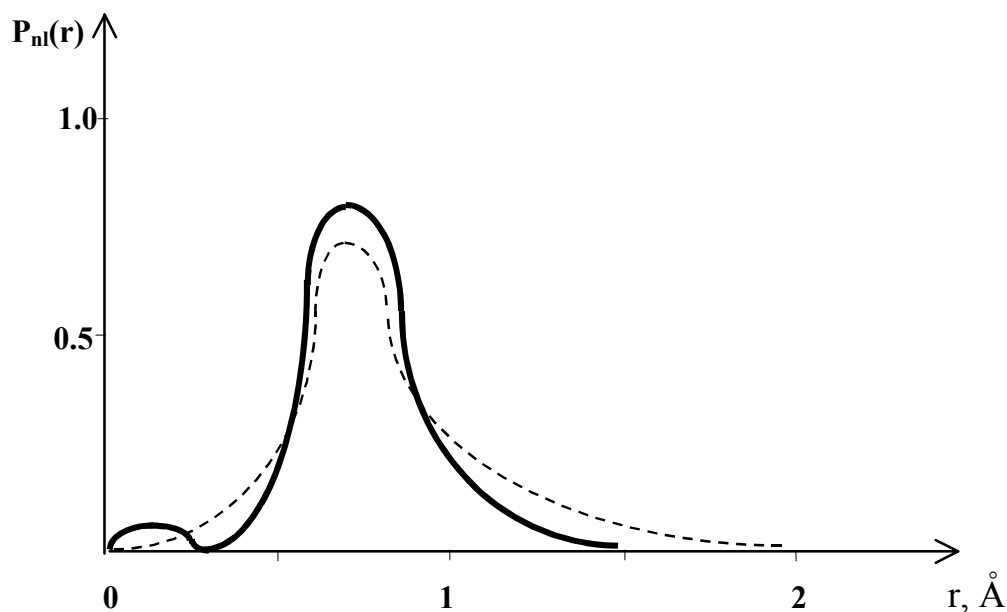


Рис. 2. Радиальные функции $P_{nl}(r)$ распределения электронной плотности в атоме углерода для 2s- (сплошная кривая) и 2p- орбиталей (пунктирная кривая)

му, например, в случае атомов углерода (рис. 2) функция $P_{nl}(r)$ для 2s- орбиталей имеет один минимум, а для 2p- орбиталей минимумы отсутствуют. Для всех орбиталей функции $P_{nl}(r)$ непрерывны в диапазоне $0 < r < \infty$, то есть любой электрон в некоторый момент времени теоретически может оказаться на бесконечно большом расстоянии от ядра своего атома. Следовательно с квантово-механической точки зрения атом не имеет границ. Однако, поскольку реально функции радиального распределения электронов затухают очень быстро, то каждую подоболочку можно охарактеризовать некоторым орбитальным радиусом, совпадающим с наиболее удаленным от ядра атома максимумом функции $P_{nl}(r)$. Таким образом, орбитальный радиус подоболочки численно равен расстоянию, на котором вероятность нахождения соответствующих электронов максимальна, и поэтому орбитальный радиус подоболочки можно считать квантово-механическим аналогом радиуса орбиты в модели Бора.

В общем случае у атома имеется несколько занятых электронами подоболочек, каждой из которой отвечает определенный орбитальный радиус. В качестве орбитального радиуса атома (r_0), характеризующего атом как единое целое, был принят радиус его внешней (валентной) электронной подоболочки. Расчет орбитальных радиусов некоторых атомов впервые провел Д. Слейтер, значения r_0 для атомов всех элементов периодической системы определили в 1965 г. Д. Вебер и Д. Кромер.

Отметим, что рассчитанные методами квантовой механики орбитальные радиусы (величины r_0 для некоторых атомов указаны в табл. 1, полный перечень имеется в книге [2]) характеризуют размеры электронейтральных атомов в свободном состоянии, то есть до образования ими

химических связей. В то же время, как видно из табл. 1, орбитальные радиусы оказались близки, с одной стороны, к атомным (ковалентным и металлическим) радиусам неметаллов и металлов, а, с другой стороны, к эффективным ионным радиусам тех же атомов, предложенных еще У.Л. Брэггом. По сравнению с другими системами эффективных ионных радиусов, указанными в табл. 1, орбитальные радиусы атомов металлов и неметаллов оказались соответственно закономерно завышенными и заниженными примерно на одну и ту же величину. Учитывая этот факт, Д. Слейтер в 1964 г., исходя из мнения о единой квантово-механической природе химической связи во всех соединениях и опираясь на орбитальные радиусы, предложил характеризовать атомы каждого элемента единственным значением радиуса, не зависящим от типа связей между атомами. Созданная Д. Слейтером система атомно-ионных радиусов (позднее она была незначительно модифицирована В.И. Лебедевым, табл. 1) позволяла с точностью примерно 0.1 \AA определять межатомные расстояния, отвечающие сильным химическим связям, в структуре любых кристаллов. Согласно Д. Слейтеру, для всех типов сильной связи (ковалентной, ионной или металлической) экспериментальные межатомные расстояния приблизительно соответствуют сумме орбитальных радиусов атомов и определяются оптимальным перекрыванием внешних орбиталей нейтральных атомов. Таким образом, являясь унифицированными для всех типов сильной химической связи, слейтеровские радиусы атомов, которые можно считать и квазиорбитальными, позволяют с единых позиций и с удовлетворительной точностью определять межатомные расстояния в структуре любых соединений.

6. Радиусы сферических атомных доменов

Все рассмотренные выше попытки приписать определенные размеры атомам опирались на сферическую модель атома. Однако, полученные в последние десятилетия результаты анализа распределения электронной плотности вокруг атомов, опирающиеся как на современные квантово-механические расчеты, так и на данные прецизионного рентгеноструктурного анализа, показывают, что области пространства, отвечающие в структуре кристаллов отдельным атомам (атомные домены), имеют форму, которая, в общем случае, далека от сферической и напоминает многогранник. Как известно [4], сравнительно простым приближением, которое позволяет установить форму атомных доменов, является метод полиэдров Вороного-Дирихле. Отметим, что полиэдром Вороного-Дирихле (или атомным доменом) некоторого атома А называется выпуклый многогранник, ограниченный плоскостями, которые проведены через середины отрезков, связывающих этот атом с его соседями, перпендикулярно этим отрезкам. На-

пример, если атом А окружен в кристалле шестью атомами Х, образующими координационный полиэдр в виде правильного октаэдра, то полиэдр Вороного-Дирихле этого атома имеет форму куба. Таким образом, общее число атомов, окружающих некоторый атом А в структуре кристалла, равно числу граней его полиэдра Вороного-Дирихле, так как каждая грань этого полиэдра отвечает одному соседнему атому. В качестве примера на рис. 1 представлен полиэдр Вороного-Дирихле атома брома в структуре кристаллического брома. Некоторые его характеристики (площадь и телесные углы граней) указаны в табл. 2.

Систематический анализ характеристик атомных доменов с помощью полиэдров Вороного-Дирихле начал проводиться только в последние десятилетия и опирается на сведения о строении не десятков (как во времена Брэггов) или нескольких сотен кристаллов (как у Д. Слейтера), а на данные о структуре более 300 тысяч соединений, изученных к настоящему времени и содержащихся в постоянно пополняющихся базах кристаллоструктурных данных по неорганическим соединениям [7], по органическим или металлоорганическим соединениям [8] и Брукхэвенской – по белкам [9]. В результате выполненных исследований выяснилось, что для атомов комплексообразователей А, находящихся в определенном валентном состоянии и окруженных в структуре кристаллов атомами Х одной и той же природы, объем полиэдров Вороного-Дирихле практически не зависит от их формы и числа образованных химических связей А-Х, то есть, координационного числа атома А. Примерное постоянство объема полиэдров Вороного-Дирихле ($V_{\text{ПВД}}$) позволяет моделировать атом в структуре кристалла мягкой (способной деформироваться) сферой фиксированного радиуса $R_{\text{СД}}$ (назовем его радиусом сферического атомного домена), который определяется соотношением

$$V_{\text{ПВД}} = (4/3)\pi (R_{\text{СД}})^3 . \quad (5)$$

Например, при анализе структуры кристаллов, содержащих атомы натрия в окружении атомов хлора, было установлено, что, в зависимости от состава и строения соединений один атом Na может образовать 6, 7 или 8 связей Na-Cl. Хотя при этом межатомные расстояния $r(\text{Na-Cl})$ изменяются в широком диапазоне от 2.66 до 3.48 Å, значение $R_{\text{СД}}$ атомов Na в среднем составляет 1.77 ± 0.04 Å [10]. Отметим, что экспериментальные значения межатомных расстояний, соответствующие в структуре кристаллов химическим связям Na-Cl, практически непрерывно изменяются в интервале более 0.8 Å. Аналогичная ситуация установлена и для многих других изученных к настоящему времени связей А-Х, различающихся природой атомов А и Х. Этот факт свидетельствует, что существующий до сих пор постулат о примерном постоянстве длин связей А-Х (при фиксированной природе атомов А и Х) в структуре разных соединений не согласуется с

экспериментальными данными. Поэтому наблюдаемая на практике весьма значительная вариация длины формально однотипных связей А-Х показывает, что любые попытки улучшить существующие системы дискретных кристаллохимических радиусов, заведомо обречены на провал.

Отметим также, что по мере увеличения числа структурно изученных соединений появляется все больше экспериментальных фактов, указывающих на отсутствие четкой и однозначной границы между сильными и слабыми межатомными взаимодействиями. Об этом свидетельствует, в частности, существование эквивалентных терминов *специфические межатомные взаимодействия* и *вторичные связи*, которыми объединяют межатомные контакты с расстояниями, промежуточными по величине между принятыми в качестве классических химических связей А-Х и ван-дер-ваальсовых взаимодействий А...Х (например, [11]). Поэтому весьма существенно, что использование полиэдров Вороного-Дирихле позволяет одновременно и с единых позиций выявлять и анализировать не только сильные межатомные взаимодействия, которые принято считать химическими связями, но и слабые, в том числе и специфические, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, играющие очень важную роль на супрамолекулярном (т.е. надмолекулярном) уровне организации структуры кристаллических веществ.

7. Основные модели структуры кристаллов

В рамках классической кристаллохимии проблема: «Какие именно атомы Х связаны с рассматриваемым атомом А (т.е. входят в его первую координационную сферу) в структуре конкретного кристалла?» – решается на основе анализа межатомных (межъядерных) расстояний, т.е. длин отрезков $r(A-X)$ (в структуре простых веществ $X=A$). Все атомы (А, Х и др.), содержащиеся в составе кристаллического вещества, рассматриваются как жесткие сферы определенного радиуса (соответственно r_A , r_X и др.). Если экспериментальное значение

$$r(A-X) = r_A + r_X , \quad (6)$$

то соответствующая пара атомов считается химически связанной. При указанном подходе структура кристалла по существу рассматривается как трехмерная периодическая упаковка бесконечного множества шаров, причем атомам каждого химического (или кристаллографического) сорта отвечают шары некоторого радиуса. Соотношение шаров разного радиуса определяется химическим и стехиометрическим составом вещества. Значение КЧ некоторого атома А равно числу соседних шаров, контактирующих с шаром, соответствующим атому А. Именно указанный классический метод определения КЧ атомов в структуре кристаллов, опирающийся на ана-

лиз легко рассчитываемых данных по межъядерным расстояниям (если известны симметрия кристалла, размеры элементарной ячейки и координаты базисных атомов), в настоящее время получил максимальное распространение. Поскольку этому методу присущ ряд недостатков, то кратко остановимся на некоторых из них.

В общем случае парное межатомное взаимодействие в структуре кристалла описывается в терминах сильной (ковалентной, ионной, металлической) или слабой (ван-дер-ваальсовой) химической связи. Поэтому, как видно из вышеизложенного, для атомов одного и того же элемента имеется не одно, а несколько значений кристаллохимических радиусов, отвечающих разным типам связи. Причем даже при определенном типе химической связи некоторый атом может быть охарактеризован несколькими значениями радиусов, которые зависят от целого ряда параметров, в том числе: а) самой искомой величины – КЧ (в частности, системы ионных и металлических радиусов); б) степени окисления и спинового состояния атома (ионные радиусы) или в) порядка или кратности связи (системы ковалентных и металлических радиусов).

Для конкретной пары атомов А и Х с ковалентной или ионно-ковалентной связью между ними межатомные расстояния $r(A-X)$ в общем случае могут изменяться в очень широком диапазоне. Например, расстояния между атомами U и O в структуре известных соединений U(VI) лежат в диапазоне от 1.60 до 2.65 Å [12]. Указанную вариацию $r(A-X)$ объясняют, в частности, изменением кратности и степени ионности (ковалентности) связей под действием целого ряда причин. Поскольку в структуре некоторого соединения один и тот же атом одновременно может участвовать в образовании химических связей нескольких типов, то очевидно, что моделировать такой атом одной сферой фиксированного радиуса невозможно. Поэтому при интерпретации экспериментально наблюдаемых различий межатомных расстояний между атомами в структуре кристаллов в настоящее время широко используют эмпирические зависимости длины связи от ее силы (или валентного усилия). Как известно, согласно второму правилу Полинга [13] величина валентного усилия s_i некоторого атома А при образовании связи А-Х_і в полиэдре АХ_п зависит от степени окисления (или формальной валентности) V_A центрального атома и его КЧ по отношению к атомам Х. Так, если все n связей А-Х равноценны, то каждой из них отвечает валентное усилие

$$s_i = V_A / \text{КЧ}. \quad (7)$$

Следует заметить, что введенное Л. Полингом представление о валентном усилии связи явилось попыткой использовать при анализе кристаллоструктурных данных классические представления о валентности, согласно которым целочисленное значение валентности некоторого атома

равно числу отданных или присоединенных этим атомом электронов. Именно такой смысл термина валентности V_A подразумевается в тех случаях, когда говорят об одновалентном натрии, трех- или пентавалентном фосфоре, четырехвалентном углероде, шестивалентном уране, двухвалентном кислороде и т.д. Однако классические представления о химической связи, как результате образования двумя взаимодействующими атомами по крайней мере одной общей электронной пары, удавалось использовать только при условии, что для центрального атома A $KЧ \leq V_A$. В этом случае, характерном для соединений с молекулярной структурой (то есть для кристаллохимии органических соединений), в соответствии с уравнением (7) $s_i \geq 1$, поэтому интерпретация кристаллоструктурных данных с классических позиций не вызывает проблем. Однако ситуация существенно меняется, если в структуре вещества для атомов $KЧ > V_A$. Именно в этом случае, характерном для кристаллохимии неорганических и координационных соединений (то есть соединений преимущественно с полимерной, а не молекулярной структурой), согласно (7) $s_i < 1$. В результате у атома A в координационном полиэдре состава AX_n недостаточно валентных электронов для образования n равноценных двухэлектронных связей. Например, как известно, в однотипных структурах $NaCl$ и MgO атомы металла (соответственно одно- и двухвалентного) имеют $KЧ$ 6. Поэтому, учитывая (7), получим, что значения s_i для связей $Na-Cl$ и $Mg-O$ равны соответственно $1/6$ и $1/3$. Поскольку граничный случай $s_i = 1$ (при $KЧ = V_A$) отвечает образованию n одинарных связей, то можно сказать, что с помощью соотношения (7) Л. Полинг по существу ввел в неорганическую кристаллохимию представление о связях с кратностью меньше 1. При этом для характеристики таких связей вместо термина «кратность связи», который широко используется при $s_i \geq 1$ (поскольку по своей сути значение s_i численно равно классической кратности связи), и были использованы синонимы «сила» или «валентное усилие» связи.

Если атомы A , находясь в одном и том же валентном состоянии, образуют неискаженные координационные полиэдры AX_n с разным n (т.е. разным $KЧ$), то можно получить реперные точки, позволяющие построить уравнение, описывающее зависимость валентного усилия s_i связи $A-X$ от ее длины $r_i(A-X)$. Поскольку при повышении $KЧ$ атома A значения $r(A-X)$ увеличиваются, то, в соответствии с (7), величина s_i должна уменьшаться с ростом $r_i(A-X)$. К настоящему времени предложен целый ряд функциональных зависимостей $s(r)$ или $r(s)$, в частности [14-16]:

$$s_i = (r_i / r_1)^{-N}, \quad (8)$$

$$s_{ij} = \exp[(r_1 - r_i) / b], \quad (9)$$

$$r_i = r_1 - k \cdot \ln s_i, \quad (10)$$

где r_1 соответствует длине связи единичной валентности (сила связи А-Х равна единице валентного усилия, т.е. выполняется условие $KЧ = V_A$), а N , b или k – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы атомов А и Х. Хотя в последние годы предпринимаются попытки теоретической интерпретации и обобщения вида зависимостей $s(r)$ или $r(s)$, однако универсальная зависимость такого типа, пригодная для атомов любых элементов, вряд ли может быть найдена. Более того, следует отметить, что для некоторой пары атомов А и Х коэффициенты в уравнениях вида (8) – (10), включая и значение r_1 , являющееся эмпирической константой, зависят от используемых «реперных» наборов данных и значительно отличаются у авторов разных публикаций.

Тем не менее, именно благодаря использованию зависимостей $s(r)$ или $r(s)$, оперирующих значениями межатомных расстояний А-Х, удалось (правда в завуалированной форме) отказаться от практического использования дискретных систем кристаллохимических радиусов, которые не смогли и не смогут объяснить экспериментально наблюдаемую и практически непрерывную (в некотором диапазоне, зависящем от природы атомов А и Х, их валентного состояния и термодинамических условий) вариацию расстояний $r(A-X)$ в структуре кристаллов разных соединений, содержащих координационные полиэдры AX_n . Поэтому неудивительно, что именно зависимости типа (8)-(10), а не кристаллохимические радиусы в настоящее время чаще используются для оценки КЧ в тех случаях, когда координационные полиэдры атомов А, находящихся в окружении атомов Х, по тем или иным причинам сильно искажены. Реально такое искажение проявляется в наличии у атома А совокупности монотонно увеличивающихся межатомных расстояний, образующих (с теми или иными натяжками) по существу арифметическую прогрессию

$$r(A-X_n) = r(A-X_0) + n \cdot \Delta r \quad (11)$$

с $n=0, 1, 2, \dots$ и разностью прогрессии Δr . В таких ситуациях практическое использование классического метода определения КЧ вызывает серьезные затруднения, особенно, если Δr значительно больше погрешности $\sigma(r)$ в определении межатомных расстояний, а между соседними значениями $r(A-X_n)$ и $r(A-X_{n+1})$ нет резкого скачка, существенно превышающего величину Δr . При интерпретации кристаллоструктурных данных такого типа значительную роль начинает играть субъективный фактор, замаскированный либо ссылками на уже имеющиеся и «подходящие» по результатам публикации, либо так называемыми кристаллохимическими соображениями. Суть проблемы такого рода проиллюстрируем на примере определения КЧ атомов $Sb^{III}(2)$ в структуре кристаллов $5SbF_3 \cdot 3SbF_5$ [17]. В табл. 3 указаны кратчайшие межатомные расстояния для атомов $Sb^{III}(2)$ и рассчитанные авторами [17] значения валентных усилий s_i соответствующих связей. Преж-

де всего, отметим, что в указанной работе при подсчете КЧ атомов Sb(III) учитываются все контакты Sb-F с $s_i > 0.08$. Поскольку $s_i = 0.08$ отвечает $r = 3.55 \text{ \AA}$, то под связями Sb-F авторы [17] подразумевают все контакты с $r(\text{Sb-F}) < 3.55 \text{ \AA}$, т.е. в качестве порогового значения $r_{\text{max}}(\text{Sb-F})$ использована сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Sb(III) и F. Для сравнения укажем, что в зависимости от использованной системы ионных радиусов сумме радиусов этих атомов отвечает $r_{\text{max}}(\text{Sb-F}) = 2.05\text{-}2.23 \text{ \AA}$. В согласии с выбранным критерием авторы обсуждаемой работы включают в координационную сферу атомов Sb(2) девять атомов F, причем сумма валентных усилий, отвечающих этим атомам, равна 3.14.

Таблица 3

Характеристика атомов Sb^{III}(2) в структуре 5SbF₃·3SbF₅*

№	Атомы фтора	Межатомное расстояние $r(\text{Sb-F})$, \AA	Валентное усилие s_i (валент. ед.)	Телесный угол Ω , %
1	F(21)	1.923	0.74	17.85
2	F(22)	2.011	0.63	16.47
3	F(23)	2.085	0.55	15.23
4	F(89)	2.375	0.34	10.83
5	F(81)	2.678	0.22	8.98
6	F(96)	2.732	0.20	8.90
7	F(11)	2.827	0.18	8.28
8	F(92)	2.989	0.14	6.24
9	F(86)	3.012	0.14	7.14
10	# F(93)	3.863	0.06	0.09

* Значения телесных углов (Ω) граней полиэдров Вороного-Дирихле установлены на основе данных [17]. Нумерация всех атомов сохранена. Валентные усилия соответствующих связей (за исключением значения для F(93)) рассчитаны авторами [17]. Символом # в процессе расчета полиэдров Вороного-Дирихле автоматически метятся атомы окружения X, являющиеся в стереоатомной модели неосновными соседями, поскольку центр отрезка A-X для них не лежит на поверхности полиэдра ВД.

Отметим, что для атома сурьмы сумма валентных усилий идеально совпала бы со степенью окисления, если бы авторы [17] исключили из его координационной сферы атом F(86). Однако, если для достижения идеального баланса валентностей на атоме Sb(2) исключить контакт с атомом F(86), то возникает естественный вопрос: «А почему должен учитываться предшествующий атом F(92) с точно таким же как у F(86) значением $s_i = 0.14$ и практически идентичным (2.99 вместо 3.01 \AA) межатомным расстоянием Sb-F?» Тем более, что если исключить и атом F(92), то дисбаланс валентностей на атоме Sb(2) при выборе для него КЧ=7 ($3 - 2.86 = 0.14$) будет иметь точно такое же значение, как и при выборе КЧ=9 ($3.14 - 3.0 = 0.14$). Поэтому неясно, какое же именно КЧ атома сурьмы – 7 или 9 – следует считать более обоснованным. Если же учесть, что в работе [17] для

атома Sb(2) приведено целых четыре варианта описания координационного полиэдра (со ссылкой на известную модель Гиллеспи [18]) в виде AX_3E , AX_4E , AX_6E и AX_9E соответственно с КЧ=3, 4, 6 и 9 (E – неподеленная электронная пара), то ситуация с КЧ открывает широкие возможности для противоречивых оценок.

Поскольку в рассмотренном примере сложности с определением КЧ можно объяснить стереоэффектом E-пары атома Sb(III), отметим, что аналогичные проблемы возникают в кристаллохимии практически любых элементов Периодической системы. Например, атомы Na по отношению к атомам Cl проявляют КЧ от 6 до 8 [10], при этом, согласно системе физических ионных радиусов, в зависимости от $KЧ_{Na}$ длина связей Na-Cl изменяется от 2.83 до 2.99 Å. В то же время, в изученных к настоящему времени соединениях значения $r(Na-Cl)$ в координационных полиэдрах $NaCl_n$ лежат в широком диапазоне от 2.66 до 3.48 Å. Так, согласно [19], в структуре $NaNbCl_6$ в восьмивершинниках $NaCl_8$ $r(Na-Cl)$ изменяется в диапазоне 2.77 – 3.44 Å. Для обоснования включения в координационную сферу Na атомов Cl с $r(Na-Cl)$, значительно превышающими вышеуказанную сумму ионных радиусов, авторы [19] использовали эмпирическую зависимость между длиной и валентным усилием связи вида $s_i(Na-Cl) = 1/6(r_i / 2.82)^{-5.6}$. Однако дополнительный анализ показал [10], что рассчитанное с помощью этого соотношения значение суммы валентных усилий (S_{Na}) связей Na-Cl, сходящихся на атомах натрия в структуре соединений, имеющих в базе данных [7], изменяется от 0.79 до 1.21, хотя, согласно правилу Полинга, во всех случаях должно было выполняться условие $S_{Na} \approx 1.0$. Поэтому при желании несложно «доказать», что в упомянутой структуре $NaNbCl_6$ $KЧ_{Na}$ равно не 8, как считают авторы [19], а 7, поскольку игнорирование восьмого наиболее длинного контакта с $r(Na-Cl)=3.44$ Å приведет к $S_{Na} = 0.98$, которое ближе к идеальному значению $S_{Na} = 1.00$, чем $S_{Na} = 1.04$ при КЧ=8.

Таким образом, аппроксимация атомов жесткими (недеформируемыми) сферами, сыгравшая исключительно важную роль в становлении кристаллохимии, вошла в противоречие с современными представлениями о природе химической связи. Даже в предположении сферической формы распределения электронной плотности у изолированных атомов A и X, образование между ними сильной химической связи (например, ковалентной) является результатом перекрывания внешних валентных орбиталей атомов, которое можно рассматривать как их «взаимопроникновение» [2, с.87]. Так как на основании кристаллоструктурных данных оценить величину этого взаимопроникновения (или перекрывания орбиталей) затруднительно, то даже наиболее простая и устоявшаяся система атомных радиусов (ковалентных или металлических) теряет физический смысл. Даже без привлечения дополнительных аргументов вышеизложенное свидетельствует об

условности описания атомов в кристалле как жестких шаров определенного радиуса. Если же учесть, что распределение электронной плотности некоторого атома в кристаллическом поле утрачивает сферическую форму, то само понятие радиуса атома в структуре кристалла становится весьма условным [2, с.82].

Поскольку понятие кристаллохимического радиуса атома теряет непосредственный физический смысл, то размеры атома в структуре кристалла или многоатомной молекулы становится естественнее характеризовать объемом некоторой области, включающей ядро атома и называемой областью действия атома или атомным доменом. Известно несколько способов выбора атомного домена, из которых наиболее широко известен подход, предложенный Бейдером [20]. В рамках его модели любой атом задается объединением ядра-аттрактора с его бассейном в векторном поле градиента электронной плотности $\nabla\rho(x,y,z)$. Важную роль в предложенном подходе играет анализ топологии функции $\rho(x,y,z)$, характеризующей распределение электронной плотности в пределах атомного домена. Как известно, электронная плотность является фундаментальной характеристикой, которая экспериментально измеряется при определении структуры кристаллов и молекул. Функция $\rho(x,y,z)$ имеет конкретное значение в каждой точке и представляет скалярное поле, вид которого обусловлен силами, действующими на электронную плотность со стороны ядер атомов, входящих в состав вещества. Бейдер показал, что топологические свойства этого поля в области каждого атома можно охарактеризовать с помощью критических точек, то есть точек, в которых первые производные $\rho(x,y,z)$ равны нулю. Таким образом, критические точки определяют положения максимумов, минимумов и седловых точек в распределении электронной плотности. Свойства же векторного поля градиента электронной плотности $\nabla\rho(x,y,z)$ характеризуются в каждой точке пространства его направлением и величиной, при этом совокупность точек с $\nabla\rho(x,y,z)=0$ задает поверхность нулевого потока, которая характеризует размер и форму атомного домена в структуре вещества.

Согласно Бейдеру [20], критические точки различаются кривизной функции $\rho(x,y,z)$. Любая критическая точка численно характеризуется двумя параметрами – рангом (ω) и знаком (σ). Ранг критической точки равен числу ненулевых значений кривизны функции $\rho(x,y,z)$ в этой точке. Признаком σ является суммой знаков трех значений кривизны (для каждой из координатных осей трехмерного пространства). Например, критической точке с тремя ненулевыми значениями кривизны (одним положительным и двумя отрицательными) будет отвечать значение $\sigma = 1 - 2 = -1$, и она будет являться точкой типа (3, -1). Существенно, что все критические точки имеют непосредственный физический смысл. Так, глобальные максимумы функции $\rho(x,y,z)$

(критические точки типа (3,-3)) отвечают положениям ядер атомов, локальные минимумы (точки (3,3) на границе области действия) интерпретируются как центры пустот структуры, седловые точки (3,-1) и (3,1) – соответственно как «центры» химических связей и атомных циклов. Таким образом, в рамках модели Бейдера КЧ некоторого атома будет определяться общим числом соответствующих ему критических точек типа (3,-1). Однако практическая реализация этого метода требует проведения трудоемких квантовохимических расчетов *ab initio* или прецизионного рентгеноструктурного эксперимента для точной оценки функции $\rho(x,y,z)$, что существенно ограничивает область его применимости. Поэтому примеры определения атомных областей действия в кристаллах по Бейдеру немногочисленны, хотя методологическая ценность подхода несомненна.

В связи с этим отметим, что если в классической кристаллохимии структура кристалла трактуется как трехмерно-периодическая упаковка жестких сфер некоторого радиуса, то с позиций модели Бейдера кристалл представляет собой трехмерно-периодическое разбиение пространства. Как известно [21], взаимное пространственное размещение некоторых тел образует упаковку, если у этих тел отсутствуют общие внутренние точки. Примером упаковок может служить любое взаимное расположение жестких тел: шаров, многогранников и т.д. Среди всех таких упаковок выделяются плотнейшие, у которых коэффициент упаковки (Δ_3), равный отношению объема, занятого всеми телами, к полному объему пространства, максимален. Известно, что простейшими представителями плотнейших периодических упаковок равных жестких шаров в трехмерном пространстве являются гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) и гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК) с $\Delta_3=0.7405$. В качестве примера на рис. 3а приведена двухмерная гексагональная плотнейшая упаковка жестких сфер. Если же некоторые тела (например, шары) при сближении способны взаимно деформироваться, то в результате они могут полностью заполнить все пространство и образовать разбиение, то есть такое взаимное размещение тел, при котором любая точка пространства принадлежит хотя бы одному из этих тел (кроме точек, которые находятся на границах тел и могут быть общими). Например, мягкие шары, деформируясь, в пределе превращаются в выпуклые полиэдры, заполняющие все пространство.

Для двумерной упаковки, изображенной на рис. 3а, результат такой деформации продемонстрирован на рис. 3в. Таким образом, разбиение можно одновременно рассматривать и как плотнейшую упаковку легко деформируемых частиц. Если каждому из полиэдров разбиения сопоставить описанный вокруг него шар, то совокупность таких пересекающихся шаров будет образовывать покрытие пространства, в котором любая точка пространства принадлежит хотя бы одному шару. Важнейшей характеристикой покрытия является коэффициент покрытия (Θ_3), определяемый ана-

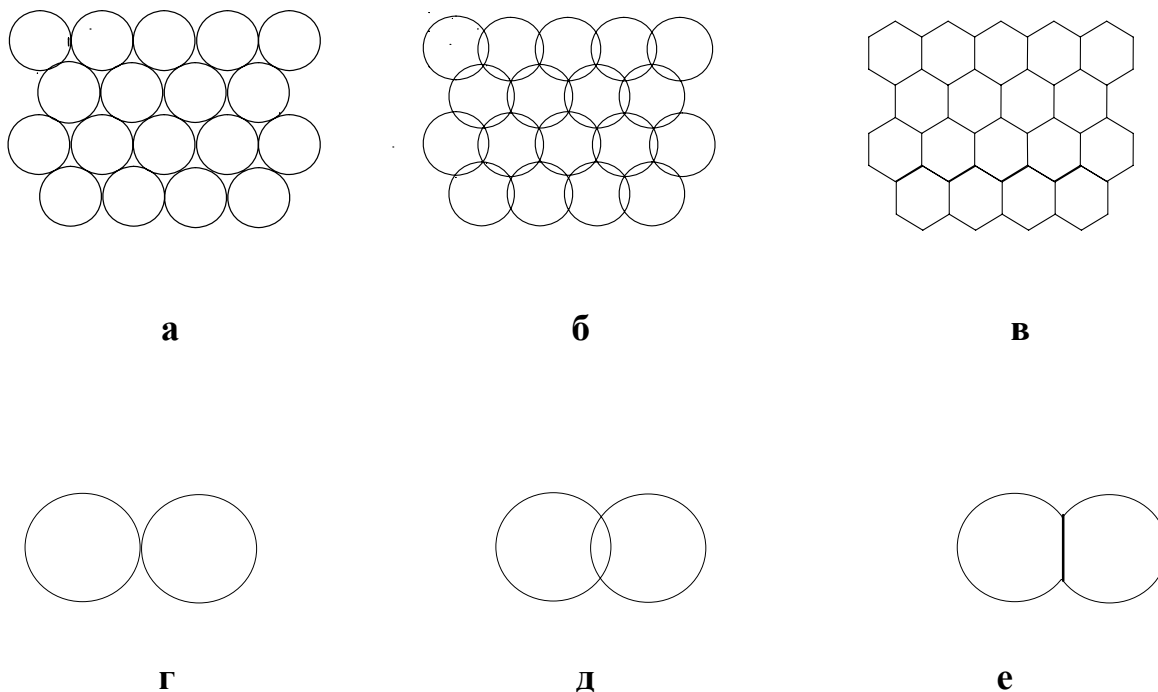


Рис. 3. Фрагмент двухмерной кристаллической решетки, рассматриваемой как плотнейшая шаровая упаковка (а), редчайшее покрытие плоскости равными шарами (б) и разбиение Вороного-Дирихле (в). При образовании плотнейшей упаковки два соседних «жестких» атома могут только соприкасаться друг с другом (г), тогда как при образовании покрытия два соседних «мягких» атома должны перекрываться (взаимопроникать) (д), а при образовании разбиения – взаимно деформироваться (е)

логично Δ_3 , однако, поскольку шары пересекаются, то, в отличие от Δ_3 , $\Theta_3 > 1$. Любому способу взаимного размещения точек в пространстве теоретически отвечает бесчисленное множество покрытий, различающихся значением Θ_3 . Из всех возможных покрытий пространства наиболее экономным является «редчайшее», которому соответствует наименьший возможный радиус пересекающихся шаров и, как следствие, отвечает минимальное значение Θ_3 . В двумерном случае расположение эквивалентных точек, отвечающее редчайшему покрытию (рис. 3б), совпадает с таковым для плотнейшей упаковки (рис. 3а). Однако в трехмерном случае ситуация принципиально отличается – редчайшему покрытию отвечает только объемноцентрированная кубическая (ОЦК) решетка, которой соответствует минимальное значение $\Theta_3 = 1.46$ [21]. Для сравнения заметим, что расположению центров шаров по решетке любой из плотнейших упаковок (ГПУ или ГЦК) соответствует $\Theta_3 = 2.09$. Отметим, что модель редчайшего покрытия трехмерного пространства шарами до последнего времени в кристаллохимии практически не использовалась, хотя представление атомов деформируемыми сферами и анализ энергетических различий между плотнейшими шаровыми упаковками и ОЦК-решеткой применяются в современных теориях строения кристаллического вещества [22].

Деформацию тел, при которой образуется разбиение пространства, можно рассматривать как процесс формирования стереоэдров (конгруэнтных выпуклых полиэдров, полностью заполняющих трехмерное пространство и связанных друг с другом операциями пространственной симметрии) из равных «мягких» тел произвольной формы. Важным частным случаем стереоэдров являются упоминавшиеся выше (раздел 6) полиэдры Вороного-Дирихле, использовать которые для кристаллохимического анализа впервые предложил П. Ниггли [2]. Поскольку каждому кристаллографическому сорту атомов в структуре соединения соответствует определенный полиэдр Вороного-Дирихле, то структуру кристалла в целом можно рассматривать как совокупность полиэдров Вороного-Дирихле, соприкасающихся конгруэнтными гранями и полностью заполняющих все пространство кристалла, так как любая его точка принадлежит хотя бы одному такому полиэдру. Иначе говоря, разбиение Вороного-Дирихле, для которого $\Delta_3 = \Theta_3 = 1$, представляет собой такое пространственное размещение полиэдров, которое одновременно является как плотнейшей упаковкой, так и редчайшим покрытием.

Долгое время считалось, что полиэдры Вороного-Дирихле, при построении которых любой отрезок, соединяющий ядра двух соседних атомов, разрезается плоскостью, проходящей точно через центр отрезка (коэффициент деления отрезка $K_d = 0.5$), можно использовать при кристаллохимическом анализе только тех систем, в которых все атомы химически эквивалентны. В частности, как отмечалось [12, 23-25], в структуре простых веществ полиэдр Вороного-Дирихле можно рассматривать как геометрический образ атома в определенном кристаллическом поле и считать полиэдр Вороного-Дирихле областью действия этого атома, так как любая точка этой области располагается ближе к «своему» атому, чем к любому соседнему такой же химической природы. Поскольку проблема учета химической природы атомов при выборе значений K_d в структуре кристаллов, содержащих атомы разных элементов, уже неоднократно и достаточно подробно обсуждалась [25], отметим, что предлагавшиеся альтернативные способы выбора «правильного» значения K_d каких-либо ощутимых результатов не дали. Так, выбор $K_d \neq 0.5$ приводит в общем случае к появлению областей пространства, не относящихся ни к одной из областей действия атомов кристаллической решетки, вследствие чего такое деление пространства уже не является разбиением. Кроме того, если при выборе величин K_d для гетероядерных контактов А-Х учитывать фиксированные значения тех или иных кристаллохимических радиусов атомов А и Х, то мы возвращаемся к уже упомянутой ранее проблеме их неоднозначного деления.

Влияние величины K_d на форму области действия и состав координационной сферы атома было подробно проанализировано [12] на примере

276 кислородсодержащих соединений шестивалентного урана. Полученные результаты показали, что изменение (в физически осмысленных пределах) величины K_d практически не сказывается на комбинаторных свойствах областей действия атомов и применение полиэдров Вороного-Дирихле вполне оправдано по крайней мере при исследовании тех характеристик областей действия, которые инвариантны к преобразованию подобия. Кроме того, с помощью полиэдров Вороного-Дирихле можно исследовать также и метрические характеристики областей действия, если важны их относительные, а не абсолютные величины (например, постоянство объема). Отметим также, что в предположении соответствия граней полиэдра Вороного-Дирихле и поверхностей нулевого потока в модели Бейдера рассмотренные выше топологические особенности функции $\rho(x,y,z)$, а именно, положение критических точек в пределах области действия атома, могут быть связаны с характеристиками соответствующего полиэдра Вороного-Дирихле (табл. 4).

Таблица 4

Взаимосвязь между характеристиками полиэдра ВД, особенностями функции электронной плотности и топологическими элементами структуры кристалла [25]

Параметр полиэдра ВД	Геометрический объект, пересечение которого с гипергранью полиэдра Вороного-Дирихле соответствует критической точке и определяет тип «основности» гиперграни	Тип критической точки по Бейдеру	Особенности функции $\rho(x,y,z)$	Топологический элемент структуры
Центральная точка	—	(3,-3)	Глобальный максимум	Ядро атома
Грань	Отрезок, соединяющий атомы, полиэдры ВД которых инцидентны этой грани	(3,-1)	Седловая точка	«Центр» химической связи
Ребро	Плоскость, проходящая через атомы, полиэдры ВД которых инцидентны этому ребру	(3,1)	Седловая точка	Центр цикла
Вершина	Полиэдр, вершинами которого являются атомы, чьи полиэдры ВД инцидентны этой вершине	(3,3)	Локальный минимум	Центр пустоты

8. Важнейшие параметры полиэдров Вороного-Дирихле

Прежде чем переходить к обсуждению ряда проблем современной химии и кристаллохимии, для решения которых могут применяться полиэдры Вороного-Дирихле, подробнее познакомимся с некоторыми их характеристиками. Полиэдр Вороного-Дирихле любого атома в структуре некоторого кристалла можно охарактеризовать следующими важнейшими параметрами [23-27]: $V_{\text{ПВД}}$ – объем полиэдра; $R_{\text{СД}}$ – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра Вороного-Дирихле; N_f – число граней полиэдра; D_A – смещение ядра атома из геометрического центра тяжести его полиэдра Вороного-Дирихле; G_3 – безразмерная величина второго момента полиэдра Вороного-Дирихле, характеризующая степень его сферичности. В качестве примера на рис. 4 изображены полиэдры Вороного-Дирихле атомов в структуре кристаллов металлических меди и железа.

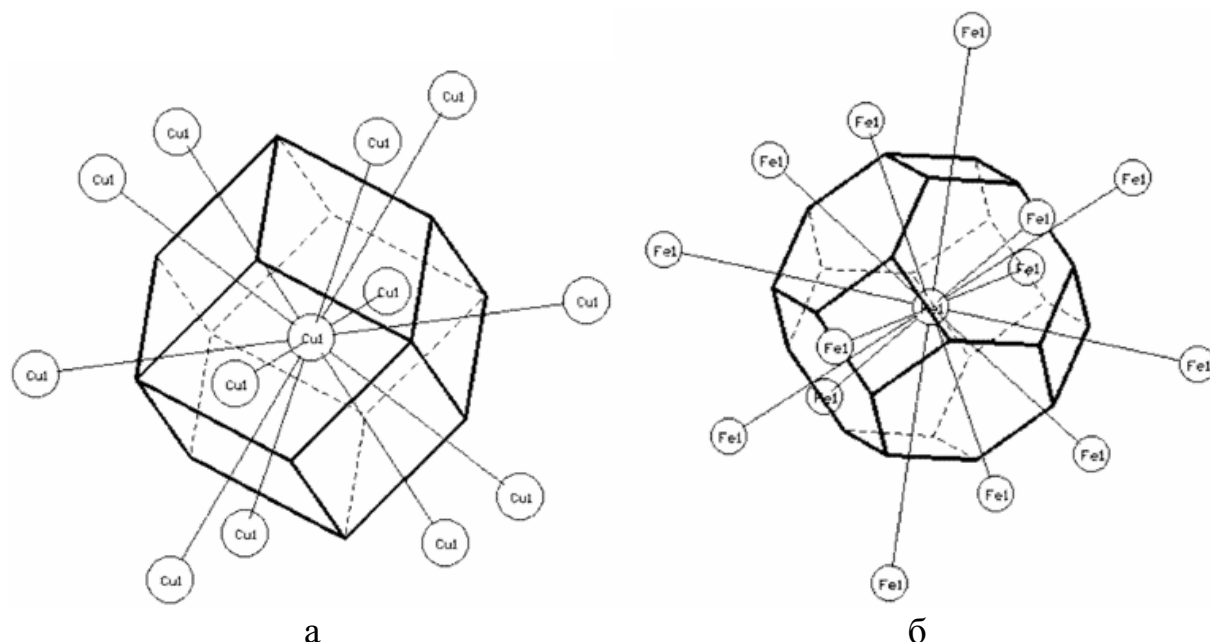


Рис. 4. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов в структуре кристаллов меди (ГЦК) – (а) и железа (ОЦК) – (б).

Отметим, что каждая грань полиэдра Вороного-Дирихле атома А, находящегося в окружении атомов Х (включая и случай $X=A$), отвечает одному парному межатомному взаимодействию. В классической кристаллохимии каждое такое взаимодействие характеризуют только межатомным расстоянием $r(A-X)$. Использование же полиэдров Вороного-Дирихле позволяет охарактеризовать каждое межатомное взаимодействие $A-X_i$ тремя новыми параметрами: величиной площади общей грани (S_i) полиэдров Вороного-Дирихле соседних атомов А и X_i , значением телесного угла (Ω_i), под которым общая грань полиэдров Вороного-Дирихле атомов видна из точки, отвечающей положению ядра любого из них, а также объемом би-

пирамиды, в основании которой лежит общая грань полиэдров Вороного-Дирихле атомов А и Х, а ядра атомов находятся в апикальных позициях этой бипирамиды. Численное значение Ω_i равно величине площади сегмента сферы единичного радиуса, высекаемого пирамидой, в вершине которой находится атом А, а в основании лежит грань S_i полиэдра Вороного-Дирихле этого атома. Существенно, что в структуре кристаллов сумма телесных углов Ω_i , отвечающих всем парным межатомным взаимодействиям с участием некоторого атома, постоянна и равна 4π стерadians. Далее для упрощения телесные углы во всех случаях будут выражаться не в стерadians, а в процентах от полного телесного угла, равного 4π стерadians.

Итак, в отличие от общепринятой геометрической модели структуры кристалла (упаковки жестких сфер), в которой по существу единственной характеристикой химической связи А-Х является межъядерное расстояние, т.е. отрезок $r(A-X)$, в стереоатомной модели трехмерным образом химической связи А-Х является бипирамида, в аксиальных позициях которой находятся сами атомы А и Х, а в экваториальной плоскости – общая грань полиэдров Вороного-Дирихле этих атомов [28-29]. Основными характеристиками этой бипирамиды являются ее высота, которая тождественна межатомному расстоянию $r(A-X)$, и телесный угол Ω при вершине бипирамиды, занятой атомом А (или Х). Существенно, что постоянство $r(A-X_i)$ в полиэдре AX_n является лишь необходимым условием для вывода о равноценности связей А-Х, тогда как достаточным условием является только одновременное постоянство как $r(A-X_i)$, так и $\Omega(A-X_i)$ в структуре кристалла.

В качестве иллюстрации рассмотрим двухмерные комплексы AX_4 с четырьмя идентичными по длине расстояниями А-Х. В двухмерном случае в комплексе AX_n все n связей А-Х равноценны, если каждой из них отвечает $\Omega(A-X_i) = 2\pi/n$ (в трехмерном случае $\Omega(A-X_i) = 4\pi/n$), т.е. при $n=4$ величина $\Omega(A-X_i) = 2\pi/4 = 90^\circ$. Поэтому равноценность четырех связей А-Х наблюдается лишь тогда, когда атомы Х находятся в вершинах квадрата (рис. 5а), так как при любом ином способе размещения атомов Х вокруг А, несмотря на равенство $r(A-X_i)$, связи А-Х заведомо будут в той или иной степени неравноценны.

Количественно охарактеризовать эту неравноценность как раз и позволяют значения $\Omega(A-X_i)$. Например, как видно из рис. 5б, на котором по сравнению с рис.5а лишь один атом X_4 незначительно сместился вправо (при фиксированном $r(A-X_i)$), изменение даже одного значения $\Omega(A-X_i)$ приводит к неравноценности телесных углов, соответствующих и трем другим связям, несмотря на то, что все расстояния $r(A-X_i)$ идентичны. Аналогичная ситуация наблюдается и при смещении одного атома (X_4) по линии связи А-Х в направлении к атому А (или при удалении от него). Хотя в этом случае (рис. 5в) все валентные углы Х-А-Х равны 90° , соответст-

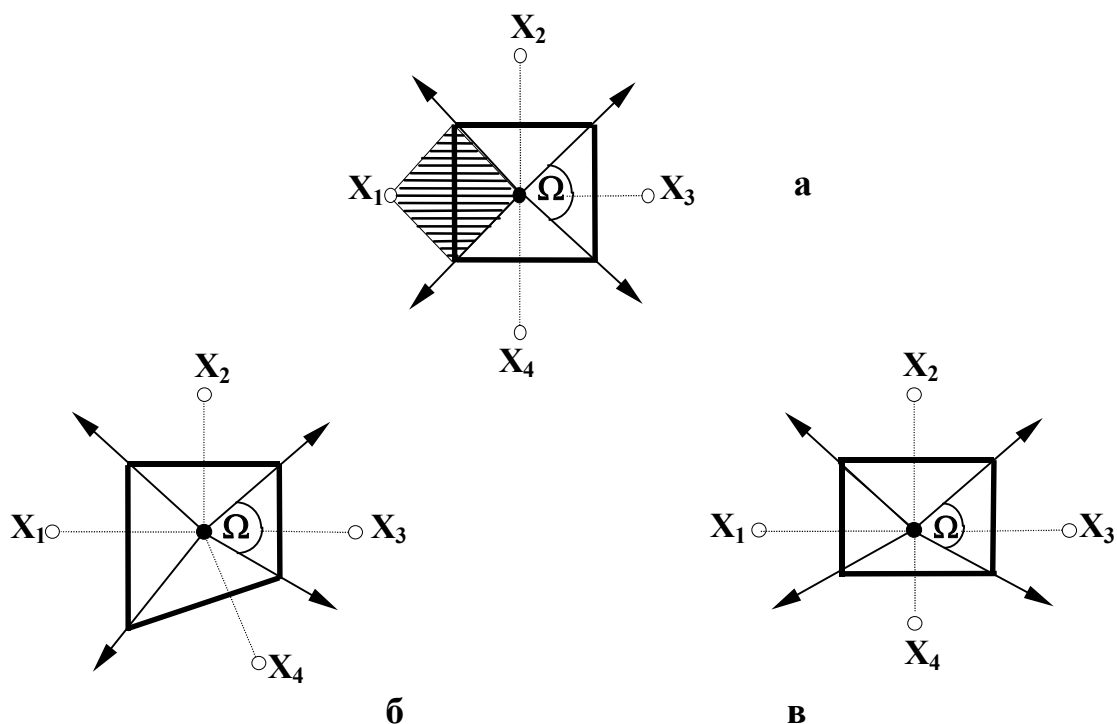


Рис. 5. Двухмерные «полиэдры» Вороного-Дирихле атома А в двухмерном комплексе AX_4 . Жирные линии – границы «двухмерного полиэдра ВД» – четырехугольника, каждая сторона которого отвечает одной «грани полиэдра» ВД. Угол между соседними стрелками соответствует «телесному» углу $\Omega(A-X_i)$ соответствующей связи А-Х. Заштрихован двухмерный аналог «бипирамиды», являющейся геометрическим образом связи А-Х в трехмерном случае.

вующие этим же связям «телесные» углы $\Omega(A-X_i) \neq 90^\circ$ и отличаются ($\Omega(A-X_1) = \Omega(A-X_3)$) друг от друга. Указанные примеры свидетельствуют, что величины $\Omega(A-X_i)$ чутко реагируют на любые изменения во взаимном положении атомов Х вокруг атомов А. Поэтому при анализе координационных полиэдров AX_n следует обращать внимание не только на $r(A-X)$ или валентные углы Х-А-Х, как это принято в настоящее время, но и на значения телесных углов $\Omega(A-X_i)$, отвечающих соответствующим связям.

Таким образом, в стереоатомной модели структуры кристалла важнейшим параметром химической связи А-Х является величина телесного угла Ω , под которым общая грань полиэдров Вороного-Дирихле двух атомов видна из точки, отвечающей положению ядра любого из них. В рамках этой модели критерием наличия межатомного взаимодействия А и Х в структуре кристалла является условие, что величина телесного угла соответствующей грани полиэдра Вороного-Дирихле имеет ненулевое значение. Будем далее называть все атомы Х, удовлетворяющие требованию $\Omega(A-X) > 0$, атомами окружения (или соседями) атома А. Отметим, что в общем случае атомы окружения Х подразделяются на два типа. Атомы Х, для которых центры отрезков А-Х лежат на поверхности полиэдра Вороного-Дирихле атома А, в соответствии с [25] считаем прямыми соседями

атома А. Те же атомы X, для которых центры отрезков А-Х не лежат на поверхности полиэдра Вороного-Дирихле атома А, следуя [25], назовем непрямыми соседями и условимся далее отмечать все связанные с ними характеристики символом # (например, $r(A- \#X)$), которым автоматически метятся не прямые соседи в процессе расчета характеристик полиэдра Вороного-Дирихле некоторого атома А с помощью комплекса программ TOPOS [26]. Различие между прямыми и непрямыми соседями для двухмерного случая показано на рис. 6.

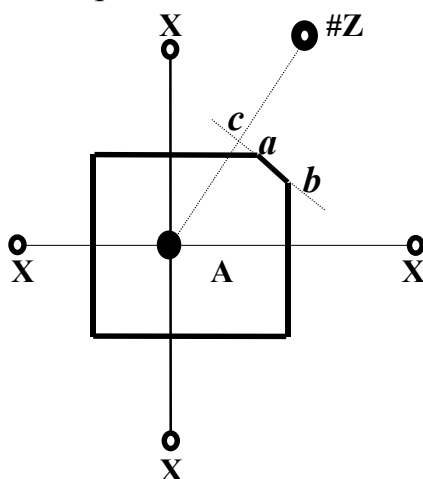


Рис. 6. Различие между прямыми (атомы X) и непрямыми (атом #Z) соседями атома А в его координационной сфере. В представленном двухмерном случае (ядра всех шести атомов лежат в плоскости рисунка) «полиэдр» ВД атома А, окруженного 4 атомами X и одним атомом #Z, представляет собой пятиугольник. Центры отрезков А-Х лежат на соответствующих ребрах (в трехмерном случае – гранях) полиэдра ВД, проходящих перпендикулярно этим отрезкам через их центры. Для непрямого соседа центр отрезка А-#Z (точка *c*) не лежит на ребре *ab*, существование которого обусловлено наличием атома #Z в координационной сфере атома А. Таким образом, пунктирный отрезок, символизирующий связь А-#Z, не пересекает соответствующую ему грань полиэдра ВД.

Систематический анализ характеристик полиэдров Вороного-Дирихле атомов металлов А, находящихся в структуре кристаллов в окружении атомов неметаллов X фиксированной природы, показал, что с ростом межатомных расстояний $r(A-X)$ наблюдается достаточно закономерное уменьшение значений соответствующих им телесных углов $\Omega(A-X)$. Практически для всех изученных совокупностей полиэдров AX_n распределения (Ω , r) в первом приближении описываются линейной зависимостью типа

$$\Omega(A-X) = a - b \cdot r(A-X) \quad (12)$$

с модулем коэффициента корреляции ρ в диапазоне $0.9 < \rho < 1$. Коэффициенты a и b в соотношении (12) зависят от природы атомов А и X. Некоторые примеры распределений (Ω , r) представлены на рис. 7.

Систематический анализ кристаллов, содержащих в своей структуре координационные полиэдры AX_n , показал, что обычно общее число граней полиэдра Вороного-Дирихле (N_f) больше, чем классическое КЧ атома А.

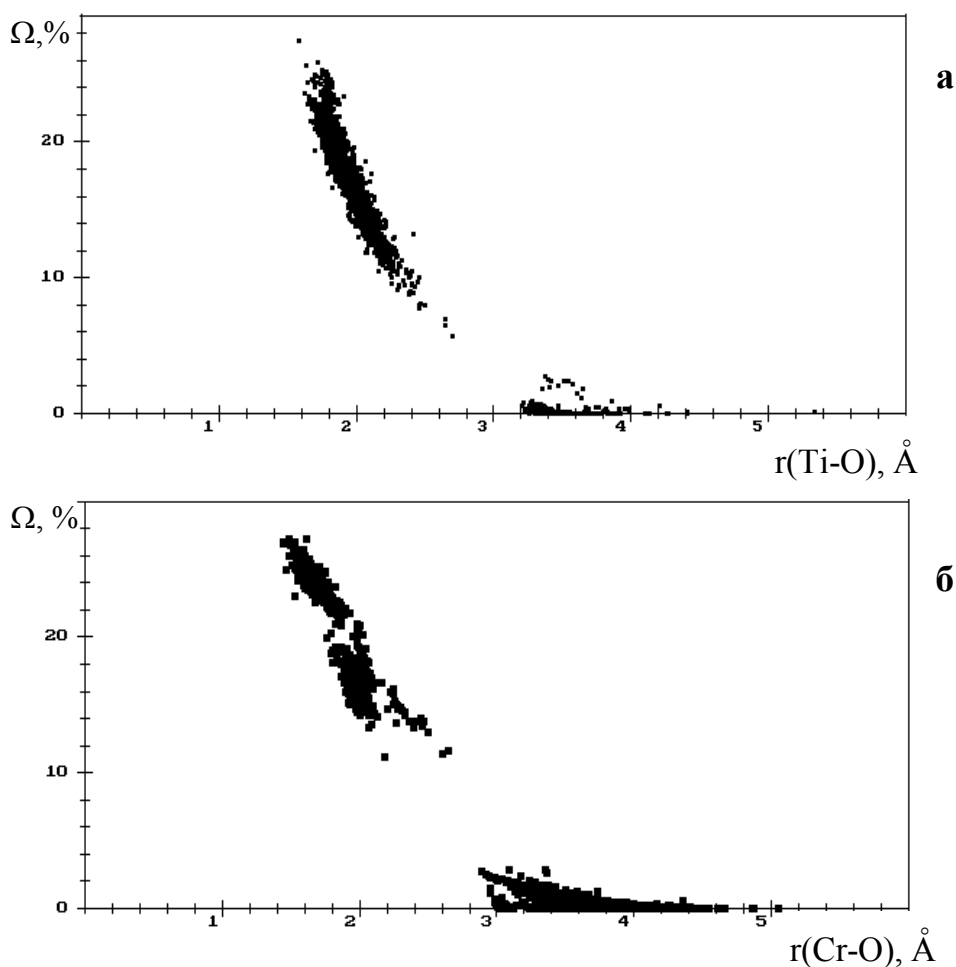


Рис. 7. Зависимость телесных углов Ω (выражены в % от 4π ср.) граней полиэдров Вороного-Дирихле от межатомных расстояний.

а) Полиэдры TiO_n ($n=4, 5, 6, 7$ или 8). Учтен 801 сорт атомов Ti(IV) . Для зависимости $\Omega(\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}) = 38.66(9) - 11.05(4) \cdot r(\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O})$ $\rho = -0.967$ для 5341 грани типа Ti-O или $\text{Ti}\dots\text{O}$.

б) Полиэдры CrO_n ($n=3, 4, 5, 6, 7$ или 8). Учтены 530 сортов атомов хрома (в том числе 305 – Cr(VI) , 10 – Cr(V) , 17 – Cr(IV) , 170 – Cr(III) и 28 – Cr(II)). Для зависимости $\Omega(\text{Cr-O}) = 40.1(1) - 10.82(4) \cdot r(\text{Cr-O})$ $\rho = -0.968$ для 3985 граней типа Cr-O или $\text{Cr}\dots\text{O}$.

Для любого полиэдра Вороного-Дирихле (или их некоторой совокупности) можно легко установить число невалентных взаимодействий (N_{nb}), приходящихся на одну валентную связь, поскольку оно равно $(N_f - \text{КЧ}) / \text{КЧ}$. Имеющиеся данные свидетельствуют, что обычно величина N_{nb} максимальна при небольших КЧ атомов А, а с ростом КЧ она, как правило, уменьшается до нуля. Сравнительно большие значения N_{nb} , достигающие 5, наблюдаются при КЧ 3 или 4 (при квадратной координации), то есть в тех случаях, когда за счет трех или четырех граней А-Х не может образоваться замкнутый полиэдр ВД. Отметим, что основная доля невалентных взаимодействий обычно отвечает атомам, которые играют роль непрямых соседей. Кроме того, практически во всех соединениях, содержащих координационные полиэдры AX_n , значительное число невалентных взаимодей-

ствий соответствует контактам типа $A...X$. При этом, если связям $A-X$ отвечают сравнительно короткие $r(A-X)$ и большие $\Omega(A-X)$, то для невалентных взаимодействий, наоборот, характерны большие значения $r(A...X)$ и маленькие $\Omega(A...X)$. Существенно, что несмотря на указанное различие валентных и невалентных взаимодействий атомов A и X , как правило, все они одновременно подчиняются одной и той же зависимости типа (12).

Отметим, что существование корреляций (12) является необходимым и достаточным условием для заключения о наличии ближнего порядка во взаимном размещении атомов A и X в структуре кристаллов, обусловленного образованием совокупности химических связей $A-X$. Недавно было показано [30], что распределения (Ω, r) для полиэдров Вороного-Дирихле состава AO_n ($A=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$), полученные в работе [31], кроме соотношений (12) могут быть приемлемо описаны и зависимостями типа (10). Этот факт свидетельствует, что валентные усилия s_i , отвечающие связям $r_i(A-O)$, пропорциональны значениям телесных углов $\Omega_i(A-O)$ соответствующих граней полиэдров Вороного-Дирихле атомов A .

Как указывалось выше, при определении КЧ атомов обычно принято учитывать только сильные (ковалентные, ионные или металлические) химические связи. Поэтому отметим, что обе обсуждаемые модели – классическая и стереоатомная – не позволяют на основании анализа только одних абсолютных значений межатомных расстояний $r(A-X)$ (без учета эмпирических зависимостей $s(r)$) или телесных углов граней полиэдров Вороного-Дирихле делать априорные заключения о прочности тех или иных связей, а, значит, и КЧ атомов, участвующих в их образовании. В качестве иллюстрации, демонстрирующей суть проблемы, рассмотрим реальный пример. Пусть по данным структурного анализа два простых вещества A и B изоструктурны: относятся к пространственной группе $Im\bar{3}m$ с $Z=2$, содержат по одному кристаллографическому сорту атомов с координатами $(0; 0; 0)$ и имеют одинаковый параметр элементарной кубической ячейки $a=4.110\text{Å}$. Геометрические характеристики окружения атомов в структуре соответствующего кристалла A (или B), формально достаточные для определения их КЧ, указаны в табл. 5. На основе требования $\Omega(A-X) > 0$ можно заключить, что атомы A (или B) в структуре окружены 14-ю одноименными соседними атомами, причем 8 равноценных связей, имеющих идентичные значения r_1 (или Ω_1), прочнее, чем 6 остальных, так как $r_1 < r_2$, а $\Omega_1 > \Omega_2$. Однако установить природу этих связей невозможно, поскольку в зависимости от сложившихся суждений о природе веществ A и B эти связи могут оказаться как сильными (ковалентными или металлическими), так и слабыми (ван-дер-ваальсовыми).

Так, если конкретизировать, что реально A – это одна из модификаций кристаллического гелия (существует при 29 кбар и 1,73К), а B – высокотемпературная модификация (β) тория, то на основании идентичных кри-

Таблица 5

Характеристики перекрытий атомных сфер в структурах β -Th и He

Центральный атом А	$r(A-A)$, Å	Ω (A-A), %	Число атомов окружения	Абсолютная величина перекрытия (Å^3) двух сфер с радиусами				Тип перекрытия
				$r_S \times r_S$	$r_S \times R_{CD}$	$R_{CD} \times r_S$	$R_{CD} \times R_{CD}$	
He	3.559	9.84	8	0	0	0	0.704	P_1
	4.110	3.54	6	0	0	0	0	-
β -Th	3.559	9.84	8	0.005	0.198	0.198	0.704	P_4
	4.110	3.54	6	0	0	0	0	-

сталлографических и геометрических данных (табл. 5) будут сделаны совершенно разные выводы, по сути заранее согласованные с разными физическими свойствами этих веществ. Так, для β -Th, существующего в области 1633-2023K, будет сделан вывод об образовании атомом тория 8 (или 14) металлических связей и соответственно $KЧ_{Th}=8$ или $8+6$. В случае же гелия с $T_{пл.} \approx 2K$ будет сделано заключение о наличии только слабых вандер-ваальсовых взаимодействий и соответственно $KЧ_{He}=0$.

Очевидно, что при переходе от простых веществ к соединениям, в структуре которых некоторый атом А окружен в общем случае химически разнородными атомами Х, Y и т.д., неминуемо возникает еще более сложная проблема, так как потребуются установить, какие из гетероядерных связей (А-Х, А-Y и т.д.) отвечают сильному химическому взаимодействию и, следовательно, должны быть учтены в КЧ, а какие являются слабыми (вандер-ваальсовыми) и могут быть опущены. Аналогичная ситуация имеет место и в том случае, когда координационные полиэдры атомов А, находящихся в окружении атомов Х, по тем или иным причинам сильно искажены, как в рассмотренном выше примере с атомами $Sb^{III}(2)$ в структуре $5SbF_3 \cdot 3SbF_5$. Так, если для оценки КЧ использовать условие $\Omega(A-X) > 0$, то в структуре $5SbF_3 \cdot 3SbF_5$ атом $Sb^{III}(2)$ имеет $KЧ=10$ (все грани с $\Omega > 0$ для полиэдра Вороного-Дирихле этого атома сурьмы указаны в табл. 3). Если же учесть, что из-за погрешностей в определении координат атомов телесные углы граней полиэдров Вороного-Дирихле устанавливаются с ошибкой $\approx 1.5\%$ от полного телесного угла 4π ср., то контакт Sb-F(93) можно достаточно обоснованно отбросить и считать, что КЧ атома $Sb^{III}(2)$ равно 9.

Вместе с тем заметим, что отбраковка некоторых контактов $r(A-X)$ с малыми значениями Ω на основании учета $\sigma(\Omega)$ также открывает возможность для субъективных оценок КЧ атомов. Так, если даже принять, что для всех кристаллов $3\sigma(\Omega) = \text{const}$ (например, 1.5%, как в рассмотренном примере), то можно столкнуться с ситуацией, когда в некотором полиэдре Вороного-Дирихле атома А трем контактам А-Х отвечают соответственно значения

$\Omega=1.51$, 1,50 и 1.49%. В зависимости от тех или иных целей при желании можно «обосновать», что именно в этом случае по тем или иным причинам $3\sigma(\Omega)$ чуть больше или меньше (например, 1.52 или 1.48%), что, естественно, существенно повлияет на итоговый результат оценки КЧ атома.

Вышеизложенное позволяет заключить, что в настоящее время в кристаллохимии необходим такой метод определения КЧ атомов, который бы: а) был пригоден для соединений любого состава и строения, включая простые вещества; б) давал возможность на основании одних кристаллоструктурных данных делать достаточно обоснованные заключения о наличии сильных химических связей между атомами без привлечения каких-либо кристаллохимических радиусов; в) позволял получать однозначные результаты о КЧ атомов, не зависящие от каких-либо априорных или субъективных оценок и допущений. Суть такого метода оценки КЧ атомов, получившего название метода пересекающихся сфер [32], рассмотрена в следующем разделе.

9. Основные положения метода пересекающихся сфер

Как известно, с квантовомеханической точки зрения атомы не имеют строго определенных границ, так как функции, описывающие строение электронных оболочек и распределение электронной плотности $\rho(r)$ атомов в целом, не имеют верхнего предела. Однако, поскольку эти функции фактически быстро затухают, то в качестве квантовомеханической характеристики размера атома, как известно [2], можно принять орбитальный радиус r_0 его внешней электронной оболочки. Предположение, что образование сильной химической связи обусловлено совпадением положения внешних валентных орбиталей этих атомов, приводит к условию

$$r(A-X) = r_0(A) + r_0(X) . \quad (13)$$

Обнаруженное во многих случаях значительное отклонение экспериментальных значений $r(A-X)$ от рассчитанных по (13) объясняют тем, что в кристаллах атомы находятся в возбужденных электронных состояниях, близких по энергии к основным, но с несколько отличающимися значениями r_0 [2, с.83]. Эмпирической оценкой орбитальных радиусов атомов, отвечающих их реальным электронным состояниям в кристаллах, явились атомно-ионные радиусы, из которых наибольшую известность получили упоминавшиеся в разделе 5 радиусы Слейтера (далее они обозначаются как r_s). Как и в случае орбитальных радиусов r_0 , в слейтеровской системе радиусов атомам каждого элемента отвечает определенное и единственное значение r_s , причем в большинстве случаев $r_s \approx r_0$, где r_0 – орбитальные радиусы атомов по Уэберу-Кроммеру. Например, для атома кислорода $r_s = 0.60 \text{ \AA} \approx r_0 = 0.45 \text{ \AA}$, а для атома урана $r_s = 1.75 \text{ \AA} \approx r_0 = 1.775 \text{ \AA}$, в соответствии с чем по Слейтеру $r(U-O) = r_s(U) + r_s(O) = 2.35 \text{ \AA}$. Поскольку даже в

структуре соединений шестивалентного урана $r(\text{U-O})$ изменяется в области $1.60\text{-}2.65 \text{ \AA}$, то очевидно, что использовать единственное значение 2.35 \AA для оценки КЧ атомов урана в общем случае невозможно, тем более, что в кислородсодержащих соединениях кроме U(VI) встречаются атомы U(V) , U(IV) , U(III) и U(II) , с учетом которых экспериментально наблюдаемый диапазон $r(\text{U-O})$ становится еще более широким.

В то же время, учитывая близость r_0 и r_s , слейтеровские радиусы атомов можно принять в качестве реперных характеристик условно изолированных, т.е. химически не связанных, атомов. Отметим, что, согласно [32], выбор в качестве реперного значения квазиорбитального радиуса r_s , а не r_0 , сделан практически лишь из-за аномально низких (в сравнении с предшествующим и последующим атомами в периодической системе) значений r_0 для атомов элементов II группы и Pd, для которых эмпирические значения r_s учитывают вклад возбужденных электронных состояний (предположительно ns^1np^1 для атомов II группы и $4d^95s^1$ для палладия). Например, если для основного состояния атомов Na ($3s^1$), Mg ($3s^2$) и Al ($3s^23p^1$) теоретически рассчитанные значения r_0 равны соответственно 1.713 , 1.279 и 1.312 \AA , то эмпирические значения r_s для тех же атомов образуют ряд без минимума на элементе второй группы, а именно 1.80 , 1.50 и 1.25 \AA . Сходная ситуация наблюдается и в ряду Rh ($4d^85s^1$) – Pd ($4d^{10}$) – Ag ($4d^{10}5s^1$), в котором соответственно $r_0 = 1.364$, 0.567 и 1.286 \AA , в то время как значения $r_s=1.35$; 1.40 и 1.60 \AA не обнаруживают минимума на палладии.

В качестве параметра, характеризующего размер уже не изолированного (как r_s), а химически связанного атома A в структуре некоторого вещества, принят упоминавшийся выше радиус сферического домена ($R_{\text{сд}}$) этого атома. Значение $R_{\text{сд}}$ является переменным параметром, зависящим от валентного состояния атома A и природы атомов, окружающих его (химически взаимодействующих с атомом A) в структуре кристалла. Выбор именно $R_{\text{сд}}$ в качестве характеристики химически связанного атома обусловлен двумя существенными обстоятельствами. Во-первых, в структуре любого вещества каждому кристаллографическому сорту атомов A отвечает строго определенное значение $R_{\text{сд}}$, не зависящее от каких-либо субъективных оценок, так как оно однозначно обусловлено природой и взаимным пространственным размещением ядер атомов A, X и др. относительно друг друга. Во-вторых, по имеющимся данным (в частности, [10, 23-29]) объем полиэдров Вороного-Дирихле (а, значит, и эквивалентная одномерная характеристика $R_{\text{сд}}$) атомов A, находящихся в определенном валентном состоянии в окружении атомов X данной химической природы, в пределах погрешности структурного эксперимента практически не зависит от КЧ атома A. Например, в случае атомов Zr(IV), образующих координационные полиэдры ZrF_n с $n=6$, 7 или 8, несмотря на изменение $r(\text{Zr-F})$ в диапазоне от

1.81 до 2.35 Å, значение $R_{\text{СД}}$ атомов циркония практически постоянно и равно 1.24(1) Å. Согласно [23-29], постоянство объема полиэдров Вороного-Дирихле некоторого атома А при разных значениях его КЧ можно рассматривать как следствие образования однотипной электронной конфигурации валентной оболочки за счет химического взаимодействия с атомами окружения. К сказанному можно добавить, что в случае простых веществ как полиэдр Вороного-Дирихле, так и $R_{\text{СД}}$ атома имеют определенный физический смысл. С позиций стереоатомной модели структуры кристалла как плотнейшей упаковки мягких (деформируемых) сфер полиэдр Вороного-Дирихле представляет собой геометрический образ соответствующего атома в конкретном кристаллическом поле, а сферу радиуса $R_{\text{СД}}$ можно рассматривать как геометрический образ этого атома в поле сферической симметрии.

Таким образом, в рамках метода пересекающихся сфер любому базисному атому в кристалле присущи два радиуса: фиксированный r_s , значение которого однозначно обусловлено химической природой этого атома, и переменный $R_{\text{СД}}$, значение которого определяется как химическим составом, так и структурой соединения, т.е. как природой атомов окружения, так и их взаимным пространственным размещением.

Как показал проведенный анализ всех имеющихся к настоящему времени данных о строении кристаллов простых веществ от водорода до калифорния, в подавляющем большинстве случаев для атомов в структуре кристаллов $R_{\text{СД}} - r_s = \Delta > 0$. Исключениями из этого правила являются все три модификации урана и нептуния (Δ от ≈ -0.01 до ≈ -0.09 Å), а также одна из шести модификаций плутония ($\Delta \approx -0.07$ Å). В структуре кристаллов более 20000 химических соединений обнаруживается следующая закономерность [32]: атомы металлов, находящиеся в валентных состояниях с положительной степенью окисления, имеют значения $R_{\text{СД}} - r_s = \Delta < 0$, в то время как атомы неметаллов, рассматриваемые как анионы X^{m-} , имеют значения $R_{\text{СД}} - r_s = \Delta > 0$. Дополнительный анализ показывает, что при фиксированной природе атомов X^{m-} , окружающих атомы A^{z+} (m или z равны степени окисления соответствующих атомов), величина $R_{\text{СД}}$ атома А закономерно уменьшается при увеличении его степени окисления, а при фиксированной степени окисления – с ростом электроотрицательности атомов Х. Указанное уменьшение $R_{\text{СД}}$ атома А в полном согласии с общепринятыми представлениями можно трактовать как увеличение степени переноса электронной плотности с валентных орбиталей атома А на вакантные орбитали электроноакцепторных атомов Х.

По данным работы [24], в которой были изучены характеристики полиэдров Вороного-Дирихле более 50000 кристаллографических сортов атомов неметаллов в структуре неорганических и координационных со-

единений, а также простых веществ, в случае неметаллов значения $R_{\text{СД}}$ атомов X^0 и X^{m-} практически совпадают (рис. 8).

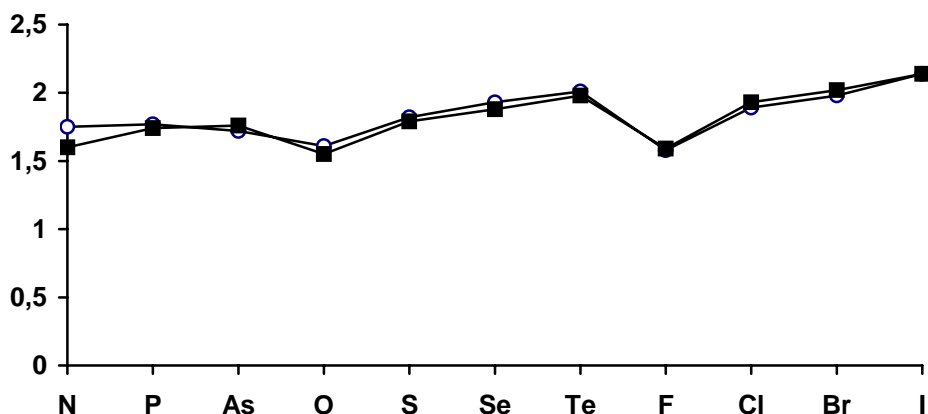


Рис. 8. Зависимость $R_{\text{СД}}$ от химического сорта нейтрального атома (—○—) или соответствующего аниона (—■—) [24].

Так, различие $R_{\text{СД}}$ для нейтральных атомов и тех же атомов в анионной форме, причем независимо от их формальной степени окисления (как, например, в случае O^{2-} и O_2^{2-} или S^{2-} и S_2^{2-}), не превышает 4% в расчете на $R_{\text{СД}}$ нейтрального атома. Например, для галогенов абсолютная величина разности $R_{\text{СД}}$ для атомов X^0 и соответствующих анионов X^- не превышает 0.04 \AA , а для пары I^0 и I^- она вообще равна нулю. В соответствии с [24] указанный факт постоянства значения $R_{\text{СД}}$ можно интерпретировать как следствие образования атомами неметаллов X однотипной электронной конфигурации, эквивалентной (или близкой) конфигурации соответствующего инертного газа. Принципиальное различие между атомами X^0 и анионами X^{m-} состоит только в способе реализации такой конфигурации. В простых веществах она достигается за счет спаривания электронов соседних атомов X^0 (в итоге возникают простые или кратные ковалентные связи типа $X-X$), а в химических соединениях – в результате образования координационных связей типа $A-X$ за счет обобществления электронов или донорно-акцепторных взаимодействий (в рамках ковалентной модели) либо переноса электронов от A к X (в рамках ионной модели). Заметим, что если атомы неметалла X координированы атомами неметалла Y с более высокой электроотрицательностью, то превращение, которое формально можно описать как $X^0 \rightarrow X^{m+}$ (например, $S^0 \rightarrow S(VI)$), как и в случае металлов A , сопровождается закономерным уменьшением величины $R_{\text{СД}}$. Указанные примеры свидетельствуют, что $R_{\text{СД}}$ является параметром, который четко реагирует на изменение как химической природы атома, так и его валентного (электронного) состояния или природы атомов окружения.

С учетом постулированной двухсферной (с радиусами r_s и $R_{\text{СД}}$) модели квазиизолированных атомов A и X обсудим возможные варианты парного межатомного взаимодействия (а именно: $A-A$, $X-X$ и $A-X$), с которы-

ми в общем случае можно столкнуться в структуре любых кристаллов. Для общности примем, что в первых двух случаях взаимодействуют атомы разной химической природы, т.е. с разными наборами r_S и R_{CD} . Не вводя конкретных значений r_S и R_{CD} , а принимая только, что для атомов А $R_{CD} < r_S$, тогда как для X, наоборот, $R_{CD} > r_S$, возможные варианты парного взаимодействия упрощенно можно описать схемой, представленной на рис. 9. Итоговые результаты указанных вариантов взаимодействия отражены в сводной табл. 6. Чтобы не вводить дополнительных индексов, отмечающих природу атома (А, А', X или X'), условимся, что в записях типов пересечения (перекрывания) сфер, моделирующих соседние атомы, всегда на первом месте (т.е. слева) указана соответствующая характеристика первого (т.е. левого) атома. Например, перекрывание типа $R_{CD} \times r_S$ для связи А-Х означает пересечение сферы радиуса R_{CD} атома А со сферой радиуса r_S атома Х. В качестве общего комментария к рис. 9 и табл. 6 остановимся на следующих моментах.

1. Два атома, находящиеся на расстояниях, превышающих суммы радиусов их внешних сфер (рис. 9а₁, 9а₂, 9а₃), считаются химически не связанными, так как в этом случае итоговое перекрывание их сфер (тип Π_0) равно нулю (строки 1, 7, 13 и 19, табл. 6).

2. Химическое взаимодействие двух атомов начинается с момента пересечения внешних сфер этих атомов (рис. 9б₁, 9б₂, 9б₃). Чтобы далее не оговаривать разный тип перекрывающихся при этом сфер ($r_S \times r_S$, $r_S \times R_{CD}$ или $R_{CD} \times R_{CD}$ соответственно для контактов типа А-А', А-Х или Х-Х'), назовем такое взаимодействие, при котором пересекаются (взаимопроникают) только внешние сферы, одинарным перекрыванием Π_1 (строки 2, 8, 14 и 20 табл. 6).

3. Представим, что взаимодействующая пара атомов (т.е. уже имеющая перекрывание типа Π_1) сближается. Тогда с некоторого межъядерного расстояния наружная сфера одного атома будет перекрываться сразу с обеими сферами соседнего атома. В зависимости от абсолютных значений r_S и R_{CD} атомов такое перекрывание может осуществляться наружной сферой либо правого (рис. 9в₁, 9в₂, 9в₃), либо левого (рис. 9г₁, 9г₂, 9г₃) атома. Назовем такой тип взаимодействия двойным перекрыванием Π_2 (строки 3 и 4, 9 и 10, 15 и 16, 21 и 22, табл. 6).

4. При сближении атомов, реализовавших перекрывание типа Π_2 , наступит момент, начиная с которого обязательно возникнет качественно новый тип перекрывания (тройное перекрывание Π_3), при котором внутренние сферы обоих атомов будут перекрываться с внешней сферой соседнего (рис. 9д₁, 9д₂, 9д₃; строки 5, 11, 17 и 23 в табл. 6).

Взаимодействующая пара атомов		
А – А'	Х – Х'	А – Х

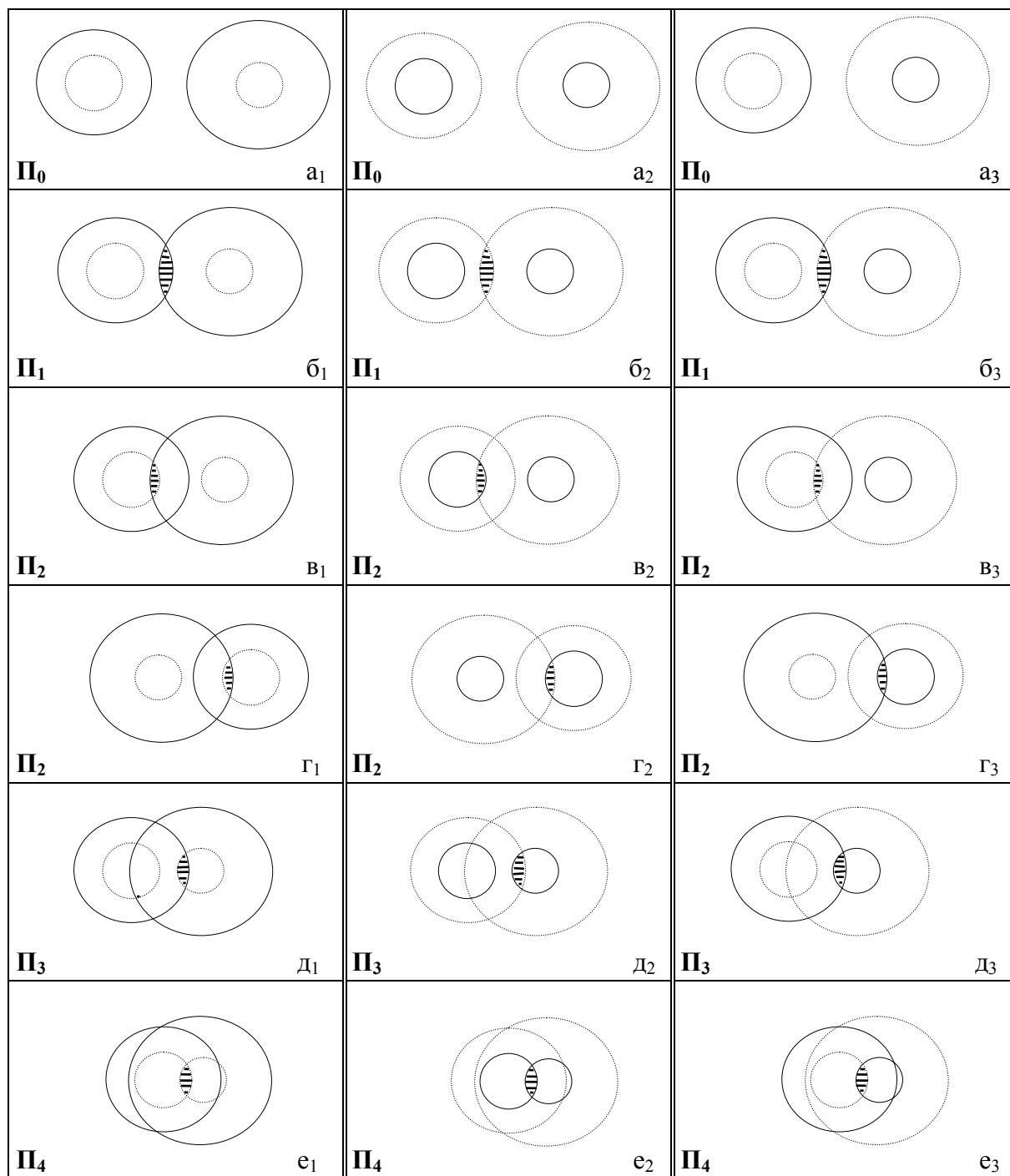


Рис. 9. Схематическое изображение основных типов перекрывания (пересечения) «двухсферных» атомов [32]. Для каждого атома, ядро которого находится в общем центре двух сфер, сплошной линией обозначена сфера радиуса r_s , а пунктирной – радиуса $R_{сд}$. Принято, что для А (или А') $R_{сд} < r_s$, а для Х (или Х') $R_{сд} > r_s$. Штриховкой выделены области пересечения сфер соседних атомов, наличие которых является необходимым и достаточным условием реализации соответствующего типа перекрывания. Подстрочный индекс в обозначении типа перекрывания указывает суммарное число реализовавшихся парных пересечений, количество которых реально может изменяться от 0 (тип Π_0) до 4 (тип Π_4). Буквенные символы a_1 , b_3 и т.п. играют роль меток.

Таблица 6

Возможные варианты парного межатомного взаимодействия [32]*

Тип взаимодействия	№ на рис.9	Величина пересечения двух сфер с радиусами				Тип перекрытия сфер	№ строки
		$r_S \times r_S$	$r_S \times R_{CD}$	$R_{CD} \times r_S$	$R_{CD} \times R_{CD}$		
А-А'	a ₁	0	0	0	0	П ₀	1
	б ₁	> 0	0	0	0	П ₁	2
	в ₁	> 0	0	> 0	0	П ₂	3
	г ₁	> 0	> 0	0	0	П ₂	4
	д ₁	> 0	> 0	> 0	0	П ₃	5
	е ₁	> 0	> 0	> 0	> 0	П ₄	6
Х-Х'	a ₂	0	0	0	0	П ₀	7
	б ₂	0	0	0	> 0	П ₁	8
	в ₂	0	> 0	0	> 0	П ₂	9
	г ₂	0	0	> 0	> 0	П ₂	10
	д ₂	0	> 0	> 0	> 0	П ₃	11
	е ₂	> 0	> 0	> 0	> 0	П ₄	12
А-Х	a ₃	0	0	0	0	П ₀	13
	б ₃	0	> 0	0	0	П ₁	14
	в ₃	0	> 0	0	> 0	П ₂	15
	г ₃	> 0	> 0	0	0	П ₂	16
	д ₃	> 0	> 0	0	> 0	П ₃	17
	е ₃	> 0	> 0	> 0	> 0	П ₄	18
Х-А	**	0	0	0	0	П ₀	19
	**	0	0	> 0	0	П ₁	20
	**	0	0	> 0	> 0	П ₂	21
	**	> 0	0	> 0	0	П ₂	22
	**	> 0	0	> 0	> 0	П ₃	23
	**	> 0	> 0	> 0	> 0	П ₄	24

* Абсолютные значения величин пересечения (перекрытия) сфер зависят от численных значений r_S и R_{CD} соответствующих атомов и межъядерных расстояний между ними. Поэтому в табл. 6 отмечен только факт наличия определенного перекрытия (его величина обязательно >0) или его отсутствия. Для полноты картины в таблице учтены взаимодействия типа Х-А. Принято, что А (или А') – атомы с $R_{CD} < r_S$, а Х (или Х') – атомы с $R_{CD} > r_S$.

** Рисунки, характеризующие этот тип взаимодействия, можно получить, если на рис. 9 (а₃-е₃) поменять местами атомы А и Х.

5. Сокращение межъядерного расстояния между двумя атомами, уже реализовавшими перекрытие типа П₃, с некоторого момента приведет к перекрытию также и их внутренних сфер (рис. 9е₁, 9е₂, 9е₃). Этот случай,

при котором попарно перекрываются каждая из двух сфер одного атома с каждой из двух сфер соседнего атома, назовем четверным перекрыванием (тип Π_4 , строки 6, 12, 18 и 24 в табл. 6).

6. Таким образом, в рассмотренной модели межатомного взаимодействия сближение двух атомов в общем случае сопровождается закономерным изменением типа пересечения их сферических оболочек по ряду $\Pi_0 \rightarrow \Pi_1 \rightarrow \Pi_2 \rightarrow \Pi_3 \rightarrow \Pi_4$. Отметим, что если два атома идентичны не только химически (в этом случае совпадают только их значения r_S), но и кристаллографически (при этом условии в общем случае равны также и их значения R_{CD}), то из-за требований симметрии перекрывания типа Π_2 для них в принципе невозможны и поэтому сразу реализуется переход $\Pi_1 \rightarrow \Pi_3$. По той же причине абсолютные значения перекрываний, отличающихся перестановкой радиусов ($r_S \times R_{CD}$ и $R_{CD} \times r_S$), для таких атомов будут одинаковы, вследствие чего лишь связи А-А (или Х-Х) между кристаллографически идентичными атомами можно считать неполярными. Поэтому связи А-А (или Х-Х) между кристаллографически разными атомами из-за возможного различия R_{CD} атомов (позволяющего реализовать перекрывание типа Π_2) вопреки распространенному мнению в общем случае будут полярными.

7. Согласно сказанному, для некоторой пары атомов увеличение числа перекрываний по ряду $\Pi_0 \rightarrow \Pi_1 \rightarrow \Pi_2 \rightarrow \Pi_3 \rightarrow \Pi_4$ связано с уменьшением межатомного (межъядерного) расстояния. Движущей силой такого сближения является уменьшение энергии системы за счет перераспределения электронной плотности, которое можно интерпретировать либо как образование общих электронных пар (ковалентная модель), либо как переход электронов от одного атома к другому (ионная модель). В первом приближении количественной мерой такого перераспределения могут служить абсолютные значения величин перекрывания типа Π_1 - Π_4 . Учитывая общепринятое мнение об увеличении прочности связи при сокращении ее длины, постулируется, что наиболее сильные химические связи образуются в результате перекрываний типа Π_4 , а самые слабые – в случае Π_0 . Чтобы не вводить новых терминов, пересечения типа Π_0 рассматриваются как вандер-ваальсовы связи, а пересечения типа Π_1 считаются аналогом специфических или вторичных межатомных взаимодействий. Так как при определении КЧ атомов принято учитывать только сильные химические связи, то координационное число равно общему количеству соседних атомов, связанных с центральным только за счет пересечений типа Π_4 , Π_3 и (или) Π_2 , которые являются аналогами сильных химических взаимодействий.

Таким образом, рассмотренный метод определения КЧ некоторого атома А (Х, Y и др.) в структуре кристалла включает следующие стадии:

а) Для анализируемой структуры проводится расчет характеристик полиэдров Вороного-Дирихле всех кристаллографически разных сортов атомов (A_i , X_i , Y_i и др.), содержащихся в структуре соединения.

б) На основании полученных результатов для каждого базисного атома определяется реализующееся значение $R_{сд}$, а также устанавливается природа и количество атомов, окружающих анализируемый атом в структуре кристалла. Атомами окружения считаются все атомы, полиэдры Вороного-Дирихле которых имеют общую грань с полиэдром Вороного-Дирихле анализируемого атома (для них $\Omega > 0$). Отметим, что в общем случае контактам с непрямыми соседями $\#X$ отвечают аномально низкие значения $\Omega(A-\#X)$ и большие $r(A-\#X)$. Поэтому далее любые контакты типа $A-\#X$ (независимо от состава и строения соединений, природы атомов A и $\#X$, конкретных значений $r(A-\#X)$ и $\Omega(A-\#X)$, а также типа пересечений) в качестве химических связей не рассматриваются.

в) Для анализируемого атома и каждого из атомов его окружения (в том числе и не прямых соседей $\#X$, если они имеются) рассчитываются численные значения парных перекрытий $r_s \times r_s$, $r_s \times R_{сд}$, $R_{сд} \times r_s$ и $R_{сд} \times R_{сд}$ соответствующих сфер.

г) Проводится классификация всех парных межатомных взаимодействий с участием анализируемого атома на сильные (пересечения типа P_4 , P_3 и P_2) и слабые (тип P_1 или P_0).

д) Значение КЧ атома принимается равным общему количеству образованных им сильных химических связей (или пересечений типа P_4 , P_3 и P_2), при этом любые пересечения с меткой $\#$, т.е. отвечающие непрямым соседям, не учитываются.

Расчет КЧ атомов по вышеуказанному алгоритму, а также определение некоторых других параметров полиэдров Вороного-Дирихле в структуре кристаллов соединений любого состава и строения можно осуществить в настоящее время с помощью не имеющего аналогов ни в России, ни за рубежом комплекса структурно-топологических программ TOPOS [26], созданного на кафедре неорганической химии Самарского государственного университета.

10. Анализ структуры кристаллов простых веществ с помощью метода пересекающихся сфер

В качестве примера, демонстрирующего возможности метода пересекающихся сфер, обсудим уже упоминавшиеся выше структуры β -Th и He. В этом сравнительно редком случае химически разные атомы из-за полностью совпадающих кристаллоструктурных характеристик имеют идентичные значения $R_{сд}$. Результаты расчета абсолютных значений перекрытий четырех возможных типов в структуре β -Th и He представлены в табл. 5. Существенно, что без использования каких-либо дополнительных сведений, а только на основании данных табл. 5, можно утверждать, что несмотря на полное сходство кристаллографических характеристик двух простых

веществ, их свойства должны существенно отличаться, так как в структуре гелия каждый атом образует только 8 специфических (ван-дер-ваальсовых) связей типа Π_1 , тогда как в структуре β -Th каждый атом реализует 8 сильных связей типа Π_4 . Дополнительным свидетельством применимости метода пересекающихся сфер для определения КЧ атомов в структуре простых веществ могут служить результаты анализа структуры некоторых неметаллов и металлов. Для уменьшения объема табл. 7 в ней охарактеризован только один из 10 сортов атомов углерода в структуре фуллерена, так как для остальных атомов С ситуация аналогична представленной для С(1). Как видно из табл. 7, в полном согласии с общепринятыми взглядами КЧ атомов углерода равно соответственно 4 (кубический и гексагональный алмаз) или 3 (графит и фуллерен). Отметим, что в молекулярной структуре фуллерена (в отличие от каркасного алмаза и слоистого графита) связи С-С полярны, так как для них $r_S \times R_{CD} \neq R_{CD} \times r_S$. Для атома хлора в структуре Cl_2 рассчитанное КЧ=1 также совпадает с общепринятым значением. В структуре металлов, относящихся к трем наиболее часто встречающимся структурным типам, установленное по методу пересекающихся сфер КЧ атомов металла равно 12 (ГЦК или ГПУ) и 8 (ОЦК), т.е. согласуется с классической оценкой. Имеющиеся данные свидетельствуют, что обсуждаемый метод приводит к правильным (с общепринятой точки зрения) заключениям и в тех случаях, когда при изменении термодинамических условий происходят полиморфные превращения с изменением КЧ атомов. В качестве примера в табл. 7 представлены данные для цезия (имеющего при стандартных условиях ОЦК решетку с КЧ=8, а при повышенном до 25 кбар давлении – ГЦК решетку с КЧ=12) и тория, претерпевающего при 1633К превращение α -Th (ГЦК) \rightarrow β -Th (ОЦК). Работоспособность метода для более сложных случаев демонстрируют данные для α -U (табл. 7), структура которого представляет собой сильно искаженный вариант ГПУ, в которой 12 контактов U-U подразделяются на 4 более коротких (2.76-2.85 Å) и 8 более длинных (3.27-3.36 Å). Другим примером может служить структура Cd, которая является одним из двух известных случаев (второй – Zn) структур с аномально большим для ГПУ решетки отношением c/a . Как известно, для идеальной ГПУ решетки отношение трансляций $c/a \approx 1.63$, тогда как для кристаллов Zn и Cd оно равно соответственно 1.86 и 1.89. Согласно полученным результатам, указанная аномалия объясняется тем, что в структуре Cd (для Zn ситуация аналогична), топологически относящейся к ГПУ решеткам, КЧ атома металла равно не 12 (как для Mg или Tc соответственно с $c/a \approx 1.62$ и 1.60, табл. 7), а шести, в связи с чем структуры Cd и Zn следует считать слоистыми, а не каркасными.

Таблица 7

Характеристика базисных атомов в структуре кристаллов
некоторых неметаллов и металлов*

Центральный атом	Тип и число атомов окружения	Межатомное расстояние $r, \text{Å}$	Телесный угол $\Omega, \%$	Абсолютная величина перекрытия (Å^3) двух сфер с радиусами				Тип перекрытия
				$r_S \times r_S$	$r_S \times R_{\text{сд}}$	$R_{\text{сд}} \times r_S$	$R_{\text{сд}} \times R_{\text{сд}}$	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
Структура Cl_2								
Cl	Cl ($\times 1$)	1.974	26.65	0.001	1.498	1.498	8.575	П_4
	Cl ($\times 2$)	3.317	12.82	0	0	0	0.727	П_1
	Cl ($\times 2$)	3.755	5.32	0	0	0	0.013	П_1
	Cl ($\times 1$)	3.827	7.52	0	0	0	0	-
	Cl ($\times 4$)	3.867	4.79	0	0	0	0	-
	Cl ($\times 2$)	3.979	5.02	0	0	0	0	-
	# Cl ($\times 2$)	4.275	0.18	0	0	0	0	-
Структура графита								
C	C ($\times 3$)	1.325	29.58	0.006	0.436	0.436	2.107	П_4
	C ($\times 1$)	3.385	3.75	0	0	0	0	-
	#C ($\times 6$)	3.635	0.63	0	0	0	0	-
	C ($\times 3$)	3.635	1.25	0	0	0	0	-
Структура алмаза (кубич.)								
C	C ($\times 4$)	1.545	22.04	0	0.089	0.089	0.715	П_3
	#C ($\times 12$)	2.522	0.99	0	0	0	0	-
Структура алмаза (гексаг.)								
C	C ($\times 3$)	1.543	22.04	0	0.090	0.090	0.717	П_3
	C ($\times 1$)	1.545	23.39	0	0.089	0.089	0.714	П_3
	#C ($\times 6$)	2.520	1.26	0	0	0	0	-
	C ($\times 1$)	2.575	2.95	0	0	0	0	-
Структура фуллерена (C_{60})								
C(1)	C2 ($\times 1$)	1.388	31.40	0	0.777	0.586	4.285	П_3
	C3 ($\times 1$)	1.450	28.41	0	0.077	0.499	1.369	П_3
	C5 ($\times 1$)	1.462	28.11	0	0.069	0.481	1.336	П_3
	# C7 ($\times 1$)	2.431	<0.01	0	0	0	0.412	# П_1
	# C4 ($\times 1$)	2.467	0.01	0	0	0	0.133	# П_1
	# C6 ($\times 1$)	2.810	0.12	0	0	0	0	-
	C4 ($\times 1$)	3.265	6.24	0	0	0	0	-
	# C3 ($\times 1$)	3.571	<0.01	0	0	0	0	-
	# C2 ($\times 1$)	3.757	3.82	0	0	0	0	-
	# C10 ($\times 1$)	4.004	0.21	0	0	0	0	-
	# C5 ($\times 1$)	4.101	<0.01	0	0	0	0	-
	# C3 ($\times 1$)	4.182	1.51	0	0	0	0	-
	# C1 ($\times 2$)	4.504	<0.01	0	0	0	0	-
	# C8 ($\times 1$)	4.732	0.06	0	0	0	0	-
	# C7 ($\times 1$)	5.265	<0.01	0	0	0	0	-

Окончание таблицы 7

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
Структура α – Fe (ОЦК)								

Fe	Fe (×8)	2.482	9.84	0.213	0.228	0.228	0.242	Π ₄
	Fe (×6)	2.866	3.54	0	0	0	0	-
Структура Cs (ОЦК)								
Cs	Cs (×8)	5.254	9.84	0	0.483	0.4823	2.374	Π ₃
	Cs (×6)	6.067	3.54	0	0	0	0	-
Структура Mo (ОЦК)								
Mo	Mo (×8)	2.726	9.84	0.068	0.172	0.172	0.328	Π ₄
	Mo (×6)	3.147	3.54	0	0	0	0	-
Структура Cu (ГЦК)								
Cu	Cu (×12)	2.556	8.33	0.043	0.088	0.088	0.150	Π ₄
Структура Cs (ГЦК) p=25 кбар								
Cs	Cs (×12)	4.571	8.33	1.549	1.211	1.211	0.918	Π ₄
Структура Ni (ГЦК)								
Ni	Ni (×12)	2.492	8.33	0.090	0.118	0.118	0.151	Π ₄
Структура Pt (ГЦК)								
Pt	Pt (×12)	2.775	8.33	0	0.025	0.025	0.190	Π ₃
Структура α – Th (ГЦК)								
Th	Th (×12)	3.595	8.33	<0.001	0.111	0.111	0.448	Π ₄
Структура Mg (ГПУ)								
Mg	Mg (×6)	3.197	8.40	0	0.014	0.014	0.317	Π ₃
	Mg (×6)	3.209	8.27	0	0.009	0.009	0.295	Π ₃
Структура Cd (ГПУ)								
Cd	Cd (×6)	2.979	9.78	0.035	0.226	0.226	0.600	Π ₄
	Cd (×6)	3.294	6.88	0	0	0	0.074	Π ₁
Структура Tc (ГПУ)								
Tc	Tc (×6)	2.703	8.52	0	0.047	0.047	0.201	Π ₃
	Tc (×6)	2.735	8.14	0	0.029	0.029	0.161	Π ₃
Структура α – U								
U	U (×2)	2.754	13.84	1.420	1.223	1.223	1.043	Π ₄
	U (×2)	2.854	12.69	1.077	0.907	0.907	0.754	Π ₄
	U (×4)	3.263	6.26	0.151	0.093	0.093	0.049	Π ₄
	U (×4)	3.342	5.47	0.067	0.031	0.031	0.009	Π ₄

* Метки # отвечают непрямым (неосновным) атомам окружения.

В структуре металлов все контакты, определяющие КЧ атомов, относятся к пересечениям типа Π₃ или Π₄. Интересно, что для металлов с ОЦК решеткой тип перекрытия (Π₃ или Π₄) зависит от химической природы атомов. Так, в структурах K и Cs реализуются перекрытия Π₃, тогда как в структурах β-Th, α-Fe и Mo – пересечения типа Π₄.

11. Структура кристаллов некоторых соединений AX и AX₂

Результаты анализа структуры родоначальников некоторых наиболее известных структурных типов соединений состава AX и AX₂ по ме-

тому пересекающихся сфер приведены соответственно в табл. 8 и 9. Для каждого сорта атомов А все атомы окружения Х (независимо от их природы) указаны по мере увеличения $r(A-X)$. В большинстве случаев полученные данные совпадают с классическим описанием структуры. В частности, в структуре PtS и обеих модификаций ZnS все атомы имеют КЧ=4, в структуре NaCl КЧ атомов равно 6. Среди рассмотренных соединений АХ принципиальное отличие от общепринятой трактовки структуры имеет место только для NiAs и CsCl. С классической точки зрения КЧ всех атомов в первой структуре равно 6, а во второй – 8. Согласно же полученным данным атомы Ni кроме шести ожидавшихся связей Ni-As (тип P_4 , табл. 8) образуют еще две связи Ni-Ni (также типа P_4), в соответствии с чем $KЧ_{Ni}=8$. Этот нестандартный результат можно, на наш взгляд, считать подтверждением мнения Уэллса [4, т.2, с.501], согласно которому именно указанные дополнительные «связи металл-металл вносят существенный вклад в стабилизацию данной структуры» (т.е. NiAs).

Похожая ситуация имеет место и для CsCl, в структуре которого по данным метода пересекающихся сфер каждый атом Cs кроме восьми ожидавшихся связей Cs-Cl (тип P_3) дополнительно образует 6 связей металл-металл (также типа P_3 , табл. 8), в соответствии с чем $KЧ_{Cs}=14=8+6$. Отметим, что $r(Cs-Cs)$ в структуре CsCl значительно короче (4.115 \AA , табл. 8), чем в структуре металлического цезия при стандартных условиях (5.254 \AA , табл. 7). Полученные данные хорошо согласуются с известным заключением Пирсона [5, т.2, с.219]: «Первоначально предполагалось, что структура CsCl характерна для типично ионных фаз, однако в настоящее время, когда известно несколько сотен металлических фаз с этой структурой, ее следует рассматривать как типично металлическую. Каждый атом в структуре CsCl имеет по 14 соседей.» Таким образом, на основании полученных результатов можно считать, что для некоторого соединения состава АХ реализация структуры типа CsCl обусловлена не только гетероатомными взаимодействиями А-Х, но и гомоядерными А-А, которые, подобно вышеупомянутым связям Ni-Ni в NiAs, стабилизируют структуру соответствующего кристалла.

Таблица 8

Характеристики базисных атомов в некоторых структурах АХ *

Центральный атом	Тип и число атомов окружения	Межатомное расстояние r , \AA	Телесный угол Ω , %	Абсолютная величина перекрытия (\AA^3) двух сфер с радиусами				Тип перекрытия
				$r_S \times r_S$	$r_S \times R_{CD}$	$R_{CD} \times r_S$	$R_{CD} \times R_{CD}$	

Структура ZnS (сфалерит) {60378}								
Zn	S (×4)	2.345	22.04	0	1.0160	0.2093	2.4460	П ₃
	#Zn (×12)	3.829	0.99	0	0	0	0	-
S	Zn (×4)	2.345	22.04	0	0.2093	1.0160	2.4460	П ₃
	# S (×12)	3.829	0.99	0	0	0	0	-
Структура ZnS (вюртцит) {67453}								
Zn	S (×3)	2.342	22.03	0.0001	1.0231	0.2123	2.4574	П ₄
	S (×1)	2.347	23.38	0	1.0108	0.2070	2.4376	П ₃
	# Zn (×6)	3.823	1.27	0	0	0	0	-
	S (×1)	3.914	2.91	0	0	0	0	-
S	Zn (×3)	2.342	22.03	0.0001	0.2123	1.0231	2.4574	П ₄
	Zn (×1)	2.347	23.38	0	0.2070	1.0108	2.4376	П ₃
	# S (×6)	3.823	1.27	0	0	0	0	-
	Zn (×1)	3.914	2.91	0	0	0	0	-
Структура PtS {31131}								
Pt	S (×4)	2.310	19.82	0.0029	0.9601	0.2013	2.1355	П ₄
	Pt (×2)	3.470	9.78	0	0	0	0	-
	# Pt (×8)	3.914	0.14	0	0	0	0	-
S	Pt (×4)	2.310	19.82	0.0029	0.2013	0.9601	2.1355	П ₄
	S (×2)	3.050	3.07	0	0	0	0.1105	П ₁
	# S (×4)	3.470	3.64	0	0	0	0	-
Структура NaCl {18189}								
Na	Cl (×6)	2.810	16.67	0	1.3792	0	1.1482	П ₂
Cl	Na (×6)	2.810	16.67	0	0	1.3792	1.1482	П ₂
Структура NiAs {31062}								
Ni	As (×6)	2.424	14.11	0.0113	0.4646	0.0684	0.7319	П ₄
	Ni (×2)	2.550	7.67	0.0468	0.1443	0.1443	0.3007	П ₄
As	Ni (×6)	2.424	14.11	0.0113	0.0684	0.4646	0.7319	П ₄
	As (×6)	3.279	1.66	0	0	0	0	-
	# As (×6)	3.570	0.90	0	0	0	0	-
Структура CsCl {22173}								
Cs	Cl (×8)	3.564	9.84	0.0030	3.7358	0	0.7534	П ₃
	Cs (×6)	4.115	3.54	4.4735	0.9123	0.9123	0	П ₃
Cl	Cs (×8)	3.564	9.84	0.0030	0	3.7358	0.7534	П ₃
	Cl (×6)	4.115	3.54	0	0	0	0	-

* В фигурных скобках указан код соединения в базе данных [7].

Таблица 9

Характеристики базисных атомов в некоторых структурах AX₂

Цен-траль	Тип и число атомов	Меж-атомное	Телес-ный	Абсолютная величина перекрытия (Å ³) двух сфер с радиусами	Тип перекры-
-----------	--------------------	-------------	-----------	--	--------------

ный атом	окружения	расстояние r, Å	угол Ω, %	r _S ×r _S	r _S ×R _{CD}	R _{CD} ×r _S	R _{CD} ×R _{CD}	вания
Структура CaF₂ (флюорит) {60368}								
Ca	F (×8)	2.361	12.50	0	2.142	0	0.669	Π ₂
F	Ca (×4)	2.361	12.50	0	0	2.142	0.669	Π ₂
	F (×6)	2.727	8.33	0	0	0	0.227	Π ₁
Структура CO₂ {16428}								
C	O (×2)	1.154	33.32	0.021	1.267	0.572	5.702	Π ₄
	O (×6)	3.107	5.56	0	0	0	0	-
O	C (×1)	1.154	33.32	0.021	0.572	1.267	5.702	Π ₄
	C (×3)	3.107	5.56	0	0	0	0	-
	O (×6)	3.177	5.68	0	0	0	0.005	Π ₁
	# O (×6)	3.446	2.65	0	0	0	0	-
Структура FeS₂ (пирит) {316}								
Fe	S (×6)	2.269	16.39	0.031	0.841	0.036	0.870	Π ₄
	# S (×6)	3.453	0.11	0	0	0	0	-
	S (×2)	3.620	0.51	0	0	0	0	-
S	S (×1)	2.162	19.10	0	0.203	0.203	1.499	Π ₃
	Fe (×3)	2.269	16.39	0.031	0.036	0.841	0.870	Π ₄
	S (×6)	3.084	4.12	0	0	0	0	-
	# S (×6)	3.328	1.03	0	0	0	0	-
	# Fe (×3)	3.453	0.11	0	0	0	0	-
	Fe (×1)	3.620	0.51	0	0	0	0	-
Структура FeS₂ (марказит) {26756}								
Fe	S (×2)	2.231	16.79	0.051	1.002	0.051	1.002	Π ₄
	S (×4)	2.251	16.51	0.040	0.947	0.040	0.947	Π ₄
	# S (×2)	3.482	0.17	0	0	0	0	-
	# S (×4)	3.597	0.01	0	0	0	0	-
S	S (×1)	2.212	19.32	0	0.171	0.171	1.488	Π ₃
	Fe (×1)	2.231	16.79	0.051	0.0512	1.002	1.002	Π ₄
	Fe (×2)	2.251	16.51	0.040	0.0400	0.947	0.947	Π ₄
	S (×1)	2.971	2.56	0	0	0	0.011	Π ₁
	S (×4)	3.114	3.81	0	0	0	0	-
	# S (×4)	3.222	2.18	0	0	0	0	-
	# S (×2)	3.381	2.09	0	0	0	0	-
	# Fe (×1)	3.482	0.17	0	0	0	0	-
# Fe (×2)	3.597	0.01	0	0	0	0	-	
Структура TiO₂ (рутил) {31323}								
Ti	O (×4)	1.949	16.78	0.003	1.470	0	0.869	Π ₃
	O (×2)	1.980	16.44	0.001	1.367	0	0.794	Π ₃
	# O (×4)	3.487	<0.01	0	0	0	0	-
<i>Окончание табл.9</i>								
O	Ti (×2)	1.949	16.78	0.003	0	1.470	0.869	Π ₃
	Ti (×1)	1.980	16.44	0.001	0	1.370	0.794	Π ₃
	O (×1)	2.536	3.13	0	0	0	0.172	Π ₁

	# O (×8)	2.778	4.78	0	0	0	0.004	#П ₁
	# O (×2)	2.959	1.72	0	0	0	0	-
	O (×2)	3.326	2.58	0	0	0	0	-
	# Ti(×2)	3.487	<0.01	0	0	0	0	-
Структура MoO₂ (для O2 ситуация аналогична O1) {62206}								
Mo	O1 (×1)	1.954	16.75	0.012	1.731	0	0.971	П ₃
	O1 (×1)	1.969	16.02	0.009	1.678	0	0.932	П ₃
	O2 (×1)	1.982	17.58	0.006	1.719	0	0.959	П ₃
	O1 (×1)	2.009	15.86	0.002	1.543	0	0.834	П ₃
	O2 (×1)	2.064	14.77	0	1.439	0	0.757	П ₂
	O2 (×1)	2.071	15.16	0	1.415	0	0.740	П ₂
	Mo (×1)	2.510	3.67	0.331	0.066	0.066	0	П ₃
	#O1(×1)	3.242	0.19	0	0	0	0	-
O1	Mo (×1)	1.954	16.75	0.012	0	1.731	0.971	П ₃
	Mo (×1)	1.969	16.02	0.009	0	1.678	0.932	П ₃
	Mo (×1)	2.009	15.86	0.002	0	1.543	0.834	П ₃
	O2 (×1)	2.723	6.36	0	0	0	0.054	П ₁
	O2 (×1)	2.736	6.30	0	0	0	0.046	П ₁
	O2 (×1)	2.753	5.04	0	0	0	0.036	П ₁
	#O1(×2)	2.814	4.74	0	0	0	0.005	#П ₁
	#O1(×2)	2.833	4.43	0	0	0	0.002	#П ₁
	#O2(×1)	2.863	3.62	0	0	0	0.001	#П ₁
	#O2(×1)	2.873	3.91	0	0	0	<0.001	#П ₁
	#O2(×1)	2.888	3.71	0	0	0	0	-
	#Mo(×1)	3.242	0.19	0	0	0	0	-
	O2 (×1)	3.432	2.26	0	0	0	0	-
	O1 (×1)	3.501	1.64	0	0	0	0	-
Структура β-SiO₂ (β-кварц) {73072}								
Si	O (×4)	1.604	24.91	0.011	2.016	0.041	2.484	П ₄
	# O (×4)	4.195	0.09	0	0	0	0	-
O	Si (×2)	1.604	24.91	0.011	0.041	2.016	2.484	П ₄
	# O (×2)	2.605	5.56	0	0	0	0.776	#П ₁
	# O (×2)	2.625	4.80	0	0	0	0.726	#П ₁
	# O (×2)	2.630	5.21	0	0	0	0.712	#П ₁
	O (×1)	3.677	4.22	0	0	0	0	-
	O (×2)	3.694	5.01	0	0	0	0	-
	# O (×4)	4.022	0.28	0	0	0	0	-
	O (×2)	4.173	1.54	0	0	0	0	-
	# O (×2)	4.177	0.22	0	0	0	0	-
	# Si (×2)	4.195	0.09	0	0	0	0	-

Обсуждение структуры соединений состава AX₂ начнем с пары FeS₂ (пирит) и CO₂. Известная особенность этих соединений состоит в том, что при одинаковом стехиометрическом составе и пространственной группе симметрии (Pa3), близких параметрах кубической ячейки (соответственно

$a=5.428$ и 5.624 \AA), а также идентичных координатах базисных атомов Fe и S ($0;0;0$) и сходных координатах атомов S и O, располагающихся по одной и той же правильной системе точек 8:(с) с координатами $(x;x;x)$ соответственно при $x=0.385$ и 0.1185 , структура кристаллов и свойства соединений резко отличаются. Рассчитанные характеристики полиэдров Вороного-Дирихле всех атомов в указанных структурах, а также значения перекрытий четырех возможных типов приведены в табл. 9, на основании которой можно утверждать, что несмотря на сходство кристаллографических характеристик двух соединений, их свойства должны существенно отличаться, так как в структуре FeS_2 атомы Fe образуют 6 связей Fe-S типа P_4 , тогда как в структуре CO_2 эквивалентные им (с кристаллографической точки зрения) атомы C образуют всего две сильных и полярных (так как $r_S \times R_{\text{CD}} \neq R_{\text{CD}} \times r_S$) связи C-O типа P_4 . В свою очередь для атомов S КЧ=4 за счет образования одной неполярной связи S-S (тип P_3) и трех связей S-Fe типа P_4 (табл. 9). В структуре же CO_2 атомы кислорода имеют КЧ=1 за счет единственной сильной связи C-O типа P_4 . Таким образом, для указанных соединений КЧ атомов, рассчитанные с помощью метода пересекающихся сфер, полностью совпали с общепринятыми классическими значениями, в соответствии с которыми одна из структур является каркасной, а другая – молекулярной, что и обуславливает резкое различие физических свойств соединений. Существенно, что все найденные КЧ (6, 4, 2 и 1 соответственно для Fe, S, C и O) оказались значительно меньше общего числа граней полиэдров Вороного-Дирихле каждого из этих атомов (т.е. атомов окружения, число которых равно соответственно 14, 20, 8 и 16, табл. 9), причем для согласования стереоатомной и классической модели не требуется вводить какие-либо пороговые значения телесных углов граней или межатомных расстояний.

Полученные результаты для TiO_2 (рутила) полностью совпали с классической интерпретацией структуры, согласно которой $\text{KЧ}_{\text{Ti}} = 6$, $\text{KЧ}_{\text{O}} = 3$ (табл. 9). Для сравнения в табл. 9 приведены также данные для FeS_2 (марказит) и MoO_2 , структуру которых принято [4] рассматривать как искаженные варианты структуры рутила. Сопоставление трех родственных с кристаллографических позиций соединений состава AX_2 (TiO_2 , MoO_2 и FeS_2) показывает, что во всех случаях каждый атом А образует по 6 связей А-Х, при этом октаэдры AX_6 , сочленяясь вершинами и ребрами, образуют стехиометрически однотипный трехмерный каркас. Отличительной (по сравнению с рутилом) особенностью структуры MoO_2 является то, что кроме связей А-Х (Мо-О) в этом каркасе возникают связи А-А (Мо-Мо), за счет которых все октаэдры AX_6 дополнительно связаны в димеры. Результаты расчета по методу пересекающихся сфер свидетельствуют, что в структуре MoO_2 каждый атом молибдена действительно образует одну связь Мо-Мо типа P_3 , значительно более короткую (2.510 \AA , табл. 9), чем таковая в

структуре металлического молибдена (2.726 \AA , табл. 7), и с учетом которой $KЧ_{Mo}$ в структуре диоксида молибдена равно 7. В структуре же марказита соседние октаэдры AX_6 расположены так, что кроме связей А-Х в каркасе состава AX_2 между атомами Х, принадлежащими соседним октаэдрам, реализуются дополнительные связи Х-Х (т.е. S-S, табл. 9), за счет которых все атомы Х соединены в димеры X_2 , появление которых собственно и служит основанием для описания структуры марказита как построенной из ионов Fe^{2+} и анионов S_2^{2-} . Таким образом $KЧ$ атомов серы в структуре марказита, как и в пирите, равно 4. Сопоставление двух модификаций FeS_2 (пирита и марказита, табл. 9) показывает, что в обеих структурах связи S-S относятся к типу Π_3 . В целом, приведенные в табл. 9 результаты расчетов для TiO_2 , FeS_2 и MoO_2 показывают, что метод пересекающихся сфер без каких-либо априорных допущений позволяет четко фиксировать возникновение дополнительных сильных межатомных взаимодействий в структуре стехиометрически однотипных и кристаллографически родственных соединений.

Расчет по методу пересекающихся сфер $KЧ$ атомов в структуре родоначальников еще двух известных структурных типов состава AX_2 , а именно: SiO_2 и CaF_2 (табл. 9), также приводит к результатам, которые полностью совпадают с общепринятым взглядом на структуру кварца ($KЧ_{Si} = 4$, $KЧ_O = 2$) и флюорита ($KЧ_{Ca} = 8$, $KЧ_F = 4$).

Не останавливаясь на целом ряде других примеров, некоторые из которых приведены в работах [25, 32], отметим, что метод пересекающихся сфер программно реализован в рамках комплекса TOPOS [26]. К настоящему времени этот метод успешно использован при анализе структуры более 30 тысяч кристаллов разных соединений, в том числе разнообразных по составу и строению кластеров, σ - и π -комплексов, а также неорганических и металлоорганических соединений, содержащих полиэдры AX_n , в которых (при фиксированной природе атомов А и Х) валентное состояние или $KЧ$ атомов А могут изменяться в сравнительно широком диапазоне. Несмотря на то, что в структуре большинства рассмотренных кристаллов сосуществуют разные типы сильных и слабых межатомных взаимодействий, метод пересекающихся сфер во всех случаях четко, однозначно и в хорошем согласии с классическим описанием соответствующей структуры позволяет одновременно определять $KЧ$ любых атомов металлов и неметаллов. При этом каких-либо затруднений, связанных с наличием у атомов локализованных Е-пар или присутствием химически идентичных, но кристаллографически разных атомов А (или Х), играющих принципиально разную роль в организации структуры кристалла, не возникает.

В заключение отметим, что стереоатомная модель, использующая трехмерный образ атома в кристалле в виде полиэдра Вороного-Дирихле и учитывающая, что принципу максимального заполнения пространства

удовлетворяют плотнейшие упаковки не только жестких, но и мягких (способных деформироваться) сфер фиксированного объема, дополняет и расширяет классическую модель структуры кристалла. При этом весьма существенно, что, отказываясь от использования кристаллохимических радиусов, стереоатомная модель позволяет ввести ряд новых параметров атомов и молекул, характеризующих их кристаллохимическую роль в организации структуры вещества и открывающих возможность количественно анализировать влияние электронного строения атомов на некоторые локальные и глобальные особенности структуры кристаллов.

Хотя стереоатомная модель пока находится на начальном этапе своего развития, ее использование уже позволило с новых позиций подойти к решению проблем современной химии и кристаллохимии и, как видно из рассмотренных выше примеров, найти аргументированные ответы на некоторые вопросы. Отметим также, что характеристики атомных и молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле в последнее время стали активно использоваться и в ряде других направлений химии и физики твердого тела, которые даже не упоминались, в частности, при изучении формы и топологии каналов проводимости в твердых электролитах [73], для количественной оценки размеров многоатомных σ - и π -лигандов в металлоорганических соединениях, а также при анализе агостических взаимодействий в их структуре [74, 75]. Поскольку использование полиэдров Вороного-Дирихле позволяет с единых позиций, причем без использования кристаллохимических радиусов и априорных суждений о типе связей между атомами, одновременно анализировать как сильные, так и слабые межатомные взаимодействия, можно ожидать, что стереоатомная модель будет активно использоваться и при решении целого ряда проблем координационной и супрамолекулярной химии [76, 77]. Поэтому не исключено, что именно на супрамолекулярном уровне организации структуры вещества, на котором главенствующую роль играют сравнительно слабые, но многочисленные нековалентные взаимодействия, стереоатомная модель не только позволит успешно решать актуальные задачи по выявлению взаимосвязей между составом, строением и свойствами химических соединений, но и получит импульсы для своего дальнейшего успешного развития.

Задачи для самоконтроля

При решении задач следует воспользоваться формулой $\rho = \frac{1.66 \cdot M \cdot z}{V}$,

где ρ – плотность кристаллического вещества, г/см³; M – молярная масса вещества, г/моль; Z – число формульных единиц (или число «квазимолекул»), содержащихся в одной элементарной ячейке; V – объем элементарной ячейки, Å³. Данное соотношение легко получить из следующих соображений. Рассмотрим кристалл некоторого вещества с молярной массой M г/моль и плотностью ρ г/см³. Объем одного моля вещества занимает объем M/ρ см³, а объем одной формульной единицы равен $\frac{M}{\rho \cdot N_A}$ см³. Учитывая,

что в одной элементарной ячейке содержится Z формульных единиц вещества, объем элементарной ячейки составит $V = \frac{M \cdot Z}{\rho \cdot N_A}$ см³. Принимая во

внимание значение постоянной Авогадро и соотношение между сантиметром и ангстремом ($1 \text{ см} = 10^8 \text{ Å}$), получим окончательное выражение $\rho = \frac{1.66 \cdot M \cdot Z}{V}$, которое используется при решении разнообразных задач.

Следует помнить, что в последней формуле объем элементарной ячейки выражен в кубических ангстремах, а плотность вещества – в г/см³.

1. Используя слейтеровские радиусы атомов Na и Cl, рассчитайте плотность кристаллического NaCl и сравните результат с экспериментальным значением. Объясните причины расхождений. Структурный тип считать известным.
2. Металлический натрий кристаллизуется в структурном типе α -Fe и имеет плотность 0.968 г/см³. Определите кратчайшее межатомное расстояние Na-Na и атомный радиус натрия.
3. Определите плотность металлического рубидия (структурный тип α -Fe) используя данные о металлическом радиусе атома рубидия.
4. Сплав Cu₃Au (структура ГЦК) имеет плотность 12.2 г/см³. Определите кратчайшее межатомное расстояние в данном кристалле. Полученный результат сравните с прогнозируемым на основе атомных радиусов.
5. Плотность алмаза составляет 3.51 г/см³. Определите ковалентный радиус атома углерода.
6. Определите ван-дер-ваальсов радиус кислорода в структуре льда, воспользовавшись следующими приближениями: а) плотность льда принять равной 1 г/см³; б) считать, что молекулы воды в структуре льда расположены в вершинах примитивной кубической ячейки.

7. Плотность изоструктурных кристаллов Cu и Au равна 8.89 и 19.40 г/см³ соответственно. Определите величины металлических радиусов Cu и Au и сравните со стандартными значениями.
8. Определите плотность кристаллов SrCl₂ (структурный тип флюорита), используя данные о слейтеровских радиусах атомов Sr и Cl.
9. Параметр кубической элементарной ячейки в структуре оксида лития равен 4.619 Å. Определите плотность кристаллов Li₂O и кратчайшее межатомное расстояние Li-O. Полученное значение r(Li-O) сравните с предсказанным на основе слейтеровских радиусов.
10. Параметр элементарной ячейки сфалерита составляет 5.41 Å. Найдите радиус атома цинка, считая, что связь в кристалле ковалентная. Вычислить плотность кристалла.
11. Для железа характерен термический полиморфизм. При невысоких температурах устойчива α-модификация с ОЦК структурой и параметром элементарной ячейки a=2.86 Å, в интервале 917-1394°C существует γ-Fe с ГЦК решеткой и a=3.656 Å, в интервале 1394°C до температуры плавления 1535°C – δ-Fe с ОЦК решеткой и a=2.930 Å. Рассчитайте для каждой модификации плотность и атомный радиус железа.
12. Плотность кристаллов кремния (структурный тип алмаза) равна 2.23 г/см³. Найдите параметр кубической элементарной ячейки, кратчайшее межатомное расстояние и радиус атома кремния.
13. Титанат стронция имеет структуру перовскита с a=3.905 Å. Рассчитайте длины связей Sr-O и Ti-O и сравните полученные результаты с предсказанными на основе слейтеровских радиусов.

Список литературы

1. Inorganic crystal structure database. Gmelin-Institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2001.
2. Cambridge structural database system. Version 5.22. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2001.
3. Protein data bank. Release #98. Research Collaboratory for Structural Bioinformatics. 2001.
4. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая школа, 1989. 192 с.
5. Современная кристаллография. Т.2. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. М.:Наука, 1979. 359с.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т.1-3. М.:Мир, 1988.
7. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.:Мир, 1977. 471с.
8. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
9. Сережкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П. // Координац. химия. 1995. Т.21. №3. С.163.
10. Pauling L. The nature of the chemical bond. New York: Cornell Univ. Press, 1960. 644p.
11. Brown I.D., Shannon R.D. // Acta crystallogr..1973. V.A29. N 3. P.266.
12. Brown I.D. // J. Solid State Chem. 1974. V.11. P.214.
13. Brown I.D., Wu K.K. // Acta crystallogr. 1976. V.B32. N 7. P.1957.
14. Brown I.D., Altermatt D. // Acta crystallogr. 1985. V.B41. N 1. P.244.
15. Allman R. // Monatsh. Chem. 1975. Bd.106. N 3. S.779.
16. Урусов В.С. // Доклады РАН. 2001. Т.380. № 3. С.359.
17. Урусов В.С. // Доклады РАН. 1996. Т.349. № 5. С.644.
18. Урусов В.С., Орлов И.П. // Кристаллография. 1999. Т.44. № 4. С.736.
19. Bürgi H., Dunitz J.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V.109. P.2924.
20. Nandala W.A.S., Passmore J., White P.S. et al. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1987. N8. P.1989.
21. Shannon R.D. // Acta crystallogr. 1976. V.A32. N5. P.751.
22. Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.:Мир, 1992. 296 с.
23. Сережкин В.Н., Осянин В.А., Сережкина Л.Б. // Координац.химия. 1999. Т.25. №4. С.256.
24. Henke H. // Z. Kristallogr. 1992. V.198. N 1/2. P.1.
25. Furmanova N.G., Kuz'mina L.G., Struchkov Yu.T. // J. Organomet. Chem. 1980. V.9. P.153.
26. Порай-Кошиц М.А., Кукина Г.А., Шевченко Ю.Н. // Проблемы кристаллохимии. 1991. М.: Наука. 1991. С.6.

27. Кузьмина Л.Г. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 9. С. 643.
28. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
29. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. Т.1,2. М.: Мир, 1990.
30. Асланов Л.А. Структуры веществ. М.: МГУ, 1989. 161 с.
31. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // Acta crystallogr. 1995. V.A51. N6. P.909.
32. Блатов В.А., Сережкин В.Н. // Кристаллография. 1995. Т.40. №2. С.302.
33. Сережкин В.Н., Блатов В.А., Куклина Е.С. // Координац. химия. 1996. Т.22. № 9. С.645.
34. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. // Доклады РАН. 1997. Т.354. №3. С.336.
35. Blatov V.A., Serezhkin V.N. // Russian J. Inorg. Chem. 2000. V.45. Suppl.2. p.S105.
36. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. // Координац. химия. 1999. Т.25. № 7. С.483.
37. Сережкин В.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорганической химии. 1997. Т.42. №7. С.1178.
38. Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // Журн. неорганической химии. 1996. Т.41. №3. С. 427.
39. Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // Журн. неорганической химии. 1996. Т.41. №3. С. 438.
40. Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // Радиохимия. 1996. Т.38. №2. С.117.
41. Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н. // Координац. химия. 1996. Т.22. №5. С.362.
42. O'Keeffe M. // Acta crystallogr. 1979. V.A35. P.772.
43. Blatov V.A., Pogilyakova L.V., Serezhkin V.N. // Acta crystallogr. 1999. V.B55. N2. P.139.
44. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 191 с.
45. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорганической химии. 1997. Т.42. №12. С. 2036.
46. Slater J.C. // J. Chem. Phys. 1964. V.41. N 10. P.3199.
47. Waber J.T., Cromer D.T. // J. Chem. Phys. 1965. V.42. P. 4116.
48. Партэ Э. Некоторые главы структурной неорганической химии. М.: Мир, 1993. 144 с.
49. Сайто К., Хаякава С., Такеи Ф., Ямадера Х. Химия и периодическая таблица. М.: Мир. 1982. С. 133.
50. Peresypkina E.V., Blatov V.A. // Acta crystallogr. 2000. V.56B. №3. P.501.
51. Cotton F.A. // Inorg. Chem. 2002. V.41. №4. P.643.

52. Суглобов Д.Н., Маширов Л.Г. // Радиохимия. 1975. Т.17. N 5. С.699.
53. Комплексные соединения урана. Под ред. И.И. Черняева. М.:Наука. 1964. 502 С.
54. Щелоков Р.Н. Химия платиновых и тяжелых металлов. М.: Наука. 1975. С.110.
55. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону.: Феникс. 1997. 560 с.
56. Маррел Д., Кеттл С., Теддер Д. Химическая связь. М.:Мир. 1980. 382 С.
57. Tsushima S., Suziki A. // J. Molecular Struct. (Theochem). 2000. V.529. №1. P.21.
58. Кобец Л.В., Костюк Н.Н., Филиппов Е.А. Химия урана. М.:Наука. 1989. С.143.
59. Григорьев М.С. Автореф. дис.... докт. хим. наук. М.:Ин-т физической химии РАН, 1995. 49с.
60. Серезкин В.Н., Кривопалова М.А., Серезкина Л.Б. // Координац. химия. 1998. Т.24. №1. С.64.
61. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. // Координац. химия. 1998. Т.24. №3. С.194.
62. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. // Координац. химия. 2002. Т.28. №3. С.201.
63. Buslaev Yu.A., Kolditz L., Kravchenko E.A. «Nuclear Quadrupole Resonance in Inorganic Chemistry». VEB Deutscher Verlag Wissenschaften. Berlin, 1987.
64. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б., Пушкин Д.В., Кравченко Э.А., Буслаев Ю.А. // Доклады РАН. 2001. Т.379. №4. С.497.
65. Серезкина Л.Б., Шишкина О.В., Серезкин В.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. №4. С.622.
66. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б., Горбунова Ю.Е., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. №5. С.826.
67. Шишкина О.В., Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. №9. С.1503.
68. Шевченко А.П., Блатов В.А., Серезкин В.Н. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. №6. С.1008.
69. Loopstra V.O. // Acta crystallogr. 1964. V.17. N6. P.651.
70. Loopstra V.O. // Acta crystallogr. 1970. V.26B. N5. P.656.
71. Ионова Г.В., Киселева А.А. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. №8. С.1377.
72. Серезкин В.Н., Крючкова Г.В., Серезкина Л.Б. // Координац. химия. 2001. Т.27. №1. С.18.
73. Поляков В.И. // Кристаллография. 2001. Т.46. №3. С.485.

74. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. // Acta crystallogr. 2001. V.57B. N 3. P. 261.

75. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. // Acta crystallogr. 2002. V.58B. N 3. P. 219.

76. Гарновский А.Д., Васильченко И.С., Гарновский Д.А. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. / Ростов на Дону.: ЛаПО. 2000. 355 с.

77. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. / Новосибирск.:Наука. 1998. 334 с.

Приложение

Атомные и слейтеровские радиусы атомов

Элемент	Атомный радиус, Å	Слейтеровский радиус, Å
Ac	2.03	1.95
Ag	1.44	1.60
Al	1.43	1.25
Am	-	1.75
Ar	1.92	-
As	1.48	1.15
At	-	-
Au	1.44	1.35
B	0.91	0.85
Ba	2.21	2.15
Be	1.13	1.05
Bi	1.82	1.60
Bk	-	-
Br	1.17	1.15
C	0.77	0.70
Ca	1.97	1.80
Cd	1.56	1.55
Ce	1.83	1.85
Cf	-	-
Cl	0.91	1.00
Cm	-	-
Co	1.25	1.35
Cr	1.27	1.40
Cs	2.68	2.60
Cu	1.28	1.35
Dy	1.77	1.75
Er	1.75	1.75
Eu	2.02	1.85
F	-	0.50
Fe	1.26	1.40
Fr	2.80	-
Ga	1.39	1.30

Gd	1.79	1.80
Ge	1.39	1.25
H	0.46	0.25
He	1.22	-
Hf	1.59	1.55
Hg	1.60	1.50
Ho	1.76	1.75
I	1.39	1.40
In	1.66	1.55
Ir	1.35	1.35
K	2.36	2.20
Kr	1.98	-
La	1.87	1.95
Li	1.55	1.45
Lu	1.74	1.75
Mg	1.60	1.50
Mn	1.30	1.40
Mo	1.39	1.45
N	0.71	0.65
Na	1.89	1.80
Nb	1.45	1.45
Nd	1.82	1.85
Ne	1.60	-
Ni	1.24	1.35
Np	1.50	1.75
O	0.603	0.60
Os	1.35	1.30
P	1.3	1.00
Pa	1.62	1.80
Pb	1.75	1.80
Pd	1.37	1.40
Pm	-	1.85
Po	1.67	1.90
Pr	1.82	1.85
Pt	1.38	1.35
Pu	1.62	1.75

Ra	2.35	2.15
Rb	2.48	2.35
Re	1.37	1.35
Rh	1.34	1.35
Ru	1.34	1.30
S	1.27	1.00
Sb	1.61	1.45
Sc	1.64	1.60
Se	1.6	1.15
Si	1.34	1.10
Sm	1.81	1.85
Sn	1.58	1.45
Sr	2.15	2.00
Ta	1.46	1.45
Tb	1.77	1.75
Tc	1.36	1.35
Te	1.7	1.40
Th	1.80	1.80
Ti	1.46	1.40
Tl	1.71	1.90
Tm	1.74	1.75
U	1.53	1.75
V	1.34	1.35
W	1.40	1.35
Xe	2.18	-
Y	1.81	1.85
Yb	1.93	1.75
Zn	1.39	1.35
Zr	1.60	1.55

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	2
1. Ковалентные радиусы атомов.....	6
2. Металлические радиусы атомов.....	8
3. Ионные радиусы атомов.....	8
4. Ван-дер-ваальсовы радиусы атомов.....	10
5. Орбитальные радиусы атомов.....	13
6. Радиусы сферических атомных доменов.....	15
7. Основные модели структуры кристаллов.....	17
8. Важнейшие параметры полиэдров Вороного-Дирихле.....	28
9. Основные положения метода пересекающихся сфер.....	35
10. Анализ структуры кристаллов простых веществ с помощью метода пересекающихся сфер.....	43
11. Структура кристаллов некоторых соединений AX и AX ₂	46
Задачи для самоконтроля.....	54
Список литературы.....	56
Приложение.....	60

**Сережкин Виктор Николаевич
Пушкин Денис Валериевич**

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА АТОМОВ

Учебное пособие

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 12.12.05
Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Усл.-печ. л. 4,0. Уч.-изд. л. 3,65. Тираж 100 экз. Заказ № 370
Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»